

**NEUESTE ENTWICKLUNGEN
AUF DEM GEBIET DER
METALLOORGANISCHEN CHEMIE
DER ERDALKALI- UND LANTHANOIDMETALLE**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
an der Universität Duisburg-Essen

von
Christian Ruspic
aus Essen

September 2009

Die vorliegende Arbeit wurde in dem Zeitraum von November 2005 bis April 2009 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Sjoerd Harder der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Sjoerd Harder

2. Gutachter: Prof. Dr. Matthias Eppe

Vorsitzender: Prof. Dr. Christian Mayer

Tag der Disputation: 09.03.2010

Hiermit bestätige ich, die vorliegende Arbeit nur mit den angegebenen Hilfsmitteln ohne fremde Hilfe angefertigt zu haben.

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG	1
1.1 Stabilisierung kleiner Funktionalitäten in der Calciumchemie	1
1.1.1 Methoden zur Darstellung metallorganischer Verbindungen der schwereren Erdalkalimetalle Ca, Sr und Ba:.....	2
1.1.2 β -Diketiminat Liganden	5
1.2 Parallelen und Unterschiede in der Chemie von Ca^{II} und Yb^{II}	7
1.2.1 Hydrosilylierung.....	12
1.3 Sterisch anspruchsvolle Cp-Liganden in der Lanthanoidchemie	16
1.4 Verbindungen mit gemischter Valenz.....	22
1.4.1 Mögliche Oxidationswege	24
2 ZIELSETZUNG.....	27
2.1 Stabilisierung kleiner Funktionalitäten in der Calciumchemie	27
2.2 Parallelen und Unterschiede in der Chemie von Ca^{II} und Yb^{II}	27
2.3 Sterisch anspruchsvolle Cp-Liganden in der Lanthanoidchemie	28
2.4 Verbindungen mit gemischter Valenz.....	28
3 STABILISIERUNG KLEINER FUNKTIONALITÄTEN IN DER CALCIUMCHEMIE.....	30
3.1 Ergebnisse und Diskussion	30
3.1.1 (DIPP-nacnac) $\text{CaOH} \cdot (\text{THF})$	30
3.1.2 (DIPP-nacnac) $\text{CaNH}_2 \cdot (\text{NH}_3)_2$ und (DIPP-nacnac) $\text{CaNH}_2 \cdot (\text{THF})$	42
3.1.3 (DIPP-nacnac) $\text{CaCN} \cdot (\text{THF})$	50
3.1.4 (Dipp-nacnac) $\text{CaCl} \cdot (\text{THF})$	56
4 PARALLELEN UND UNTERSCHIEDE IN DER CHEMIE VON Ca^{II} UND Yb^{II}.....	60
4.1 Ergebnisse und Diskussion	60
4.1.1 (DIPP-nacnac) $\text{YbH} \cdot (\text{THF})$	60
4.1.2 Hydrosilylierung mit $\text{DMAT}_2\text{M} \cdot (\text{THF})_2$ (M = Yb, Sm, Eu).....	66
4.1.3 Hydrosilylierung mit DMA_3Ln (Ln = La, Sm, Y, Yb).....	69
4.1.4 (DIPP-nacnac) $\text{YbOH} \cdot (\text{THF})$	74

5 STERISCH ANSPRUCHSVOLLE CP-LIGANDEN IN DER LANTHANOIDCHEMIE	82
5.1 Ergebnisse und Diskussion	82
5.1.1 Synthese benzyliicher Ln^{3+} -Komplexe.....	82
5.1.2 Reaktionen von DMA_3Ln mit $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$	85
5.1.3 Reduktion von $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Nd}(\text{DMA})_2$ bzw. $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Ca}$	108
5.1.4 Reaktion von $\text{DMAT}_2\text{Yb}\cdot(\text{THF})_2$ mit $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$	109
5.1.5 Reaktion von $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{YR}_2$ mit PhSiH_3 bzw. H_2 ($\text{R} = \text{Benzyl}$).....	111
6 VERBINDUNGEN MIT GEMISCHTER VALENZ	118
6.1 Ergebnisse und Diskussion	118
6.1.1 Bis(phenolat) Systeme.....	118
6.1.2 Rigide Bis(phenolat) Systeme	129
6.1.3 β -oxo- δ -Diimin Systeme	135
6.1.4 Konsekutive Deprotonierung	154
6.1.5 Phenylverbrückte Cyclopentadien Systeme.....	159
7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	162
7.1 Stabilisierung kleiner Funktionalitäten in der Calciumchemie	162
7.2 Parallelen und Unterschiede in der Chemie von Ca^{II} und Yb^{II}	164
7.3 Sterisch anspruchsvolle Cp-Liganden in der Lanthanoidchemie	165
7.4 Verbindungen mit gemischter Valenz.....	168
8 EXPERIMENTELLES.....	170
9 KRISTALLSTRUKTURDATEN.....	201
10 ABKÜRZUNGEN.....	212
11 LITERATUR	213
12 PUBLIKATIONEN.....	224
13 DANKSAGUNG	225
14 LEBENS LAUF	227

1 Einleitung

1.1 Stabilisierung kleiner Funktionalitäten in der Calciumchemie

Im Gegensatz zu der vielfältigen Organometallchemie von Magnesium, ist die Synthese und Isolierung von Komplexen der schwereren Homologen Calcium, Strontium und Barium, aufgrund ihrer hohen Reaktivität und schnellen Ligand austauschreaktionen, begrenzt.^[1-3] Weiterhin sind diese Komplexe angesichts ihres stark ionischen Bindungscharakters häufig unlöslich in apolaren organischen Lösungsmitteln. Polare Lösungsmittel hingegen sind ebenfalls nur bedingt geeignet, da Ether-spaltungsreaktionen eintreten können.^[4,5] In den vergangenen Jahren konnten jedoch zahlreiche Komplexe der schweren Erdalkalimetalle synthetisiert werden. Beispiele hierfür sind Alkylkomplexe **(a)**,^[6] Benzylkomplexe **(b)**,^[7,8] Arylkomplexe **(c)**,^[9] Acetylide **(d)**,^[10] At-Komplexe **(e)**^[11] und Amidkomplexe **(f)** (Abbildung 1).^[12]

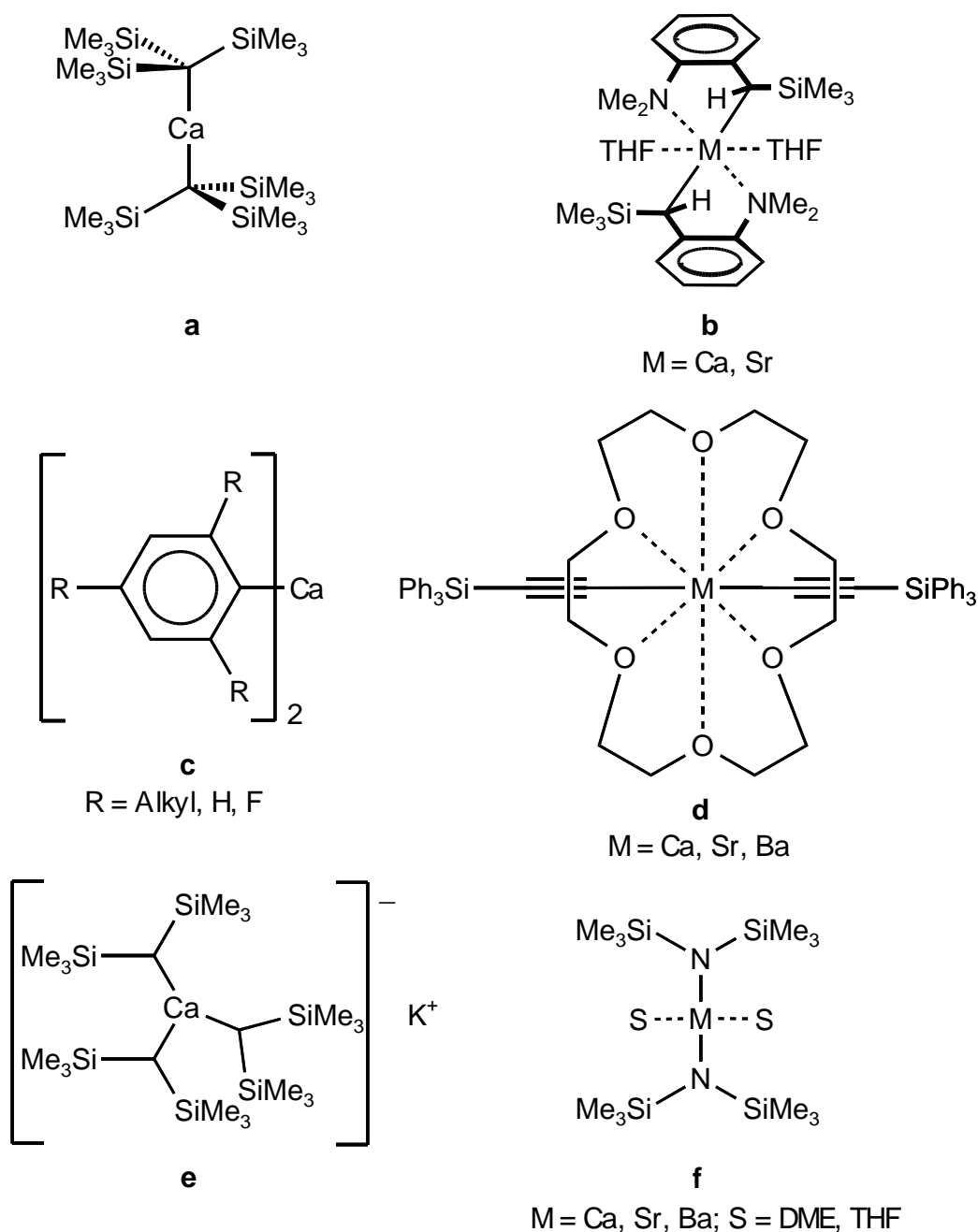
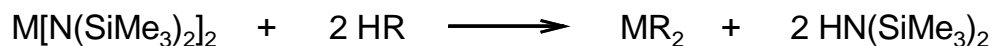


Abbildung 1: Beispiele von Erdalkalimetallkomplexen.

1.1.1 Methoden zur Darstellung metallorganischer Verbindungen der schwereren Erdalkalimetalle Ca, Sr und Ba:

Transaminierung

Die bereits verfügbaren Erdalkalimetallamide $M[N(\text{SiMe}_3)_2]^{[12]}$ stellen durch ihre gute Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie durch die einfache Entfernung von $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ eine attraktive Methode zur Darstellung von organischen Ca-, Sr-, und Ba-Verbindungen dar (Schema 1).^[13]



R = Organyl; M = Ca, Sr, Ba

Schema 1: Darstellung von Erdalkalimetallorganylen durch Transaminierung.

Dieser Weg wird durch den pK_a -Wert des Kohlenwasserstoffs HR limitiert. Zum Ablaufen der Reaktion muss dieser acider als das entstehende Amin $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{pK}_a = 25.8$)^[14] sein. Ist HR jedoch zu acide, kommt es zu einer konkurrierenden Nebenreaktion, in welcher das sekundäre Amin protoniert wird und sich das entsprechende Silan bildet (Schema 2).



R = Organyl

Schema 2: Mögliche Nebenreaktion bei der Transaminierung.

Ein weiterer limitierender Schritt ist die Basizität des Metall-Amids, wodurch eine Etherspaltung eintreten kann. Durchführung der Reaktion bei tiefer Temperatur kann Abhilfe schaffen.

Metallierung

Aufgrund der leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen, sowie der hervorragenden Indikation des Endpunkts der Reaktion, ist die direkte Reaktion C-H-acider Verbindungen mit Erdalkalimetallen eine attraktive Route zur Darstellung von Erdalkalimetallorganylen (Schema 3).



R = Organyl; M = Ca, Sr, Ba

Schema 3: Darstellung von Erdalkalimetallorganylen durch Metallierung.

Für diese Reaktion sind reine, hochreaktive Metalle, welche entweder durch Aktivierung des Metalls durch Reaktion mit Iod,^[15] Amalgamierung,^[16] Destillation bzw. Sublimation des Metalls,^[17] Reduktion der Metalliodide mit Alkalimetallen^[18] oder durch Auflösen der Metalle in flüssigem Ammoniak hergestellt werden.^[19]

Limitiert wird die Reaktion dadurch, daß lediglich Verbindungen besonders hoher C-H-Acidität (Acetylene, Cyclopentadiene, Amine und Alkohole) metalliert werden können.

Transmetallierung und Metallaustausch

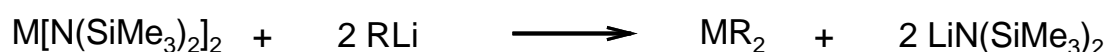
Diese Methoden bieten eine Reihe von Möglichkeiten. Eine ist z.B. die Reaktion von Quecksilberorganylen mit aktivierten Erdalkalimetallen (Schema 4).^[20]



R = Organyl; M = Ca, Sr, Ba

Schema 4: Darstellung von Erdalkalimetallorganylen durch Transmetallierung.

Weitere wären die Reaktion von Organolithiumverbindungen mit Erdalkalimetall-Alkoxiden, -Aryloxiden oder -Amiden (Schema 5).^[7,8,21,22]



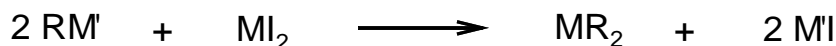
R = Organyl; M = Ca, Sr, Ba

Schema 5: Darstellung von Erdalkalimetallorganylen durch Metallaustausch.

Trotz der Leichtigkeit der Quecksilber-Route ist dieser Weg aufgrund der Toxizität organischer Quecksilberverbindungen nicht wünschenswert. Entscheidend für die Durchführbarkeit der beiden letzten Reaktionen ist die Wahl eines geeigneten Lösungsmittelsystems. Um ein reines Produkt isolieren zu können, sollten jeweils die Edukte, sowie das Nebenprodukt in dem entsprechenden Lösungsmittel löslich sein, die Zielverbindung MR_2 jedoch nicht. Alternativ kann die treibende Kraft der Reaktion in der Unlöslichkeit des Nebenprodukts LiOR bzw. $\text{LiN(SiMe}_3)_2$ liegen.

Metathese

Die Metathese ist ein attraktiver Weg zur Darstellung von Erdalkalimetallorganylen aus den leichter zugänglichen Alkalimetallorganylen (Schema 6).^[7,8,21-26]



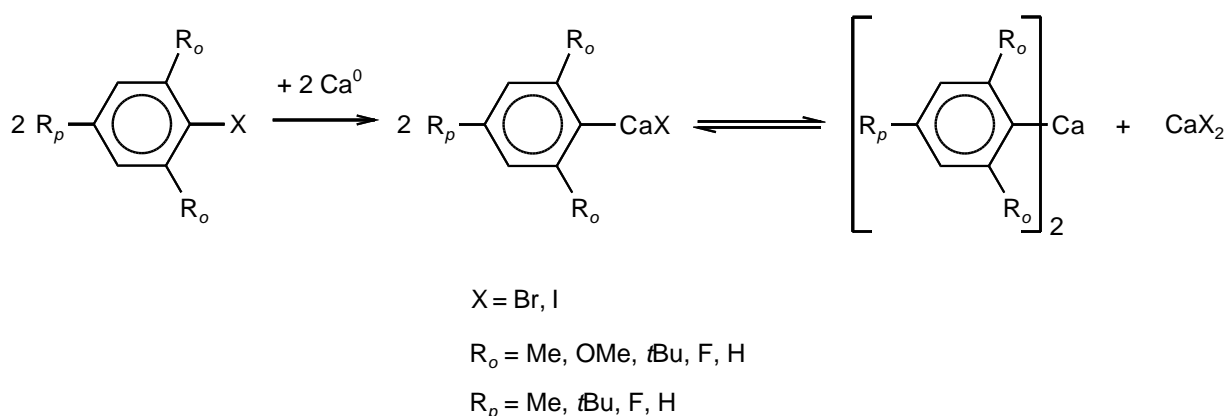
R = Organyl; M' Na, K; M = Ca, Sr, Ba

Schema 6: Darstellung von Erdalkalimetallorganylen durch Metathese.

Ebenso wie bei der Metallaustauschreaktion liegt hier die treibende Kraft der Reaktion in der Unlöslichkeit einer der beiden Reaktionsprodukte, in diesem Fall M'I.

Direkt-Synthese (Grignard ähnliche Reaktion)

Die direkte Synthese von Erdalkalimetallorganylen wird hauptsächlich durch die Wurtzkopplung limitiert. Arylische Systeme neigen jedoch viel weniger zu C-C-Kupplungsreaktionen, wodurch eine Metall-Insertion in die C-X Bindung von Arylhalogeniden möglich wird. Die Reaktion von Arylhalogeniden mit aktiviertem Calciummetall führt zur Bildung von Arylcalciumhalogenid, welches im Schlenkgleichgewicht mit den entsprechenden homoleptischen Verbindungen steht (Schema 7).^[4,9,27-30]



Schema 7: Darstellung von Erdalkalimetallorganylen durch Direkt-Synthese.

1.1.2 β -Diketiminat Liganden

Neben den bisher gezeigten Verbindungsklassen ist den so genannten β -Diketiminat-Liganden (Abbildung 2) aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften in den letzten Jahren ein enormes Interesse zugekommen.^[31-38] Diese chelatisierenden bidentat Liganden zeigen starke Donoreigenschaften und bieten den Vorteil, über den am Stickstoff gebundenen Rest die sterischen und elektronischen Eigenschaften zu kontrollieren. Der sterisch

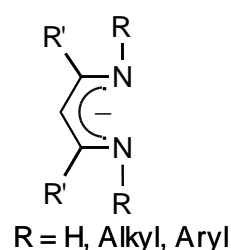
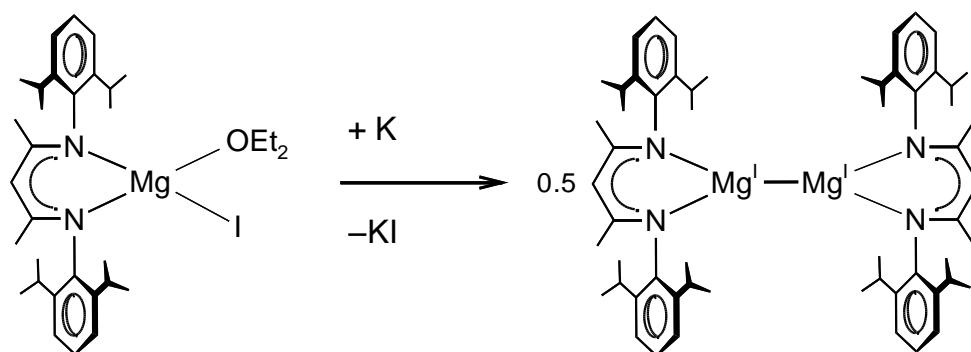


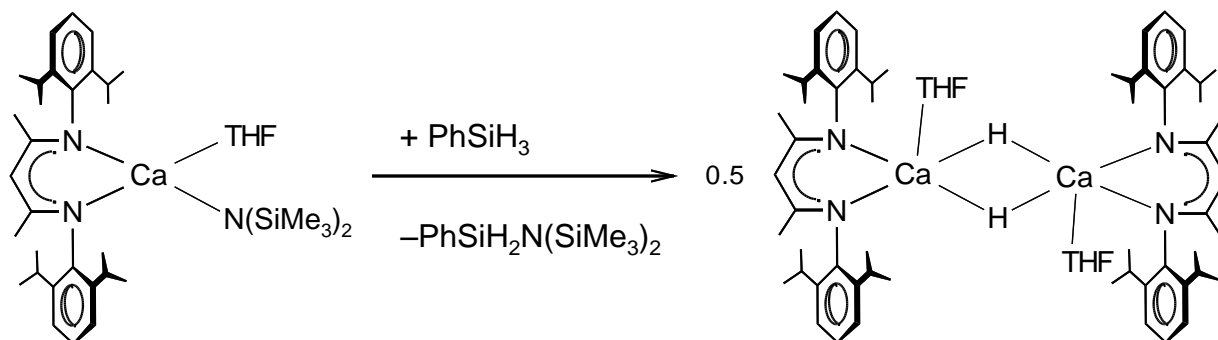
Abbildung 2: β -Diketiminat Ligand

anspruchsvolle DIPP-nacnac-Ligand ($R = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) ist insbesondere bekannt dafür Metalle in niedrigen Oxidationsstufen bzw. Koordinationszahlen zu stabilisieren. Erst kürzlich konnte unter Verwendung des DIPP-nacnac-Liganden eine Magnesium(I)-Verbindung synthetisiert und charakterisiert werden: Reduktion von $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgI}\cdot\text{OEt}_2$ mit Kalium führte zur Bildung von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{Mg}^I]$ (Schema 8).^[39]



Schema 8: Reaktion von $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgI}\cdot\text{OEt}_2$ mit Kalium.

Darüber hinaus spielt der DIPP-nacnac-Ligand eine entscheidende Rolle in der Stabilisierung heteroleptischer Calciumkomplexe. So konnte aus der Reaktion von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2\cdot\text{THF}$ mit Phenylsilan ein kohlenwasserstofflöslicher Calciumhydrid-Komplex synthetisiert werden (Schema 9).^[40]



Schema 9: Reaktion von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2\cdot\text{THF}$ mit Phenylsilan.

Die außergewöhnliche Stabilität des Calciumhydrid-Komplexes gegenüber Ligandenaustausch, was die Bildung von unlöslichem CaH_2 zur Folge hätte, ist wahrscheinlich auf den sterischen Anspruch, sowie der starken Chelatisierung des β -Diketiminat-Liganden zurückzuführen. Der Ligand bildet förmlich einen Käfig um den zentralen $(\text{CaH})_2$ Kern.

1.2 Parallelen und Unterschiede in der Chemie von Ca^{II} und Yb^{II}

Sowohl das chemische Verhalten, als auch die Strukturen von Komplexen der schwereren Erdalkalimetalle (Ca , Sr , Ba)^[1-3] sind oft mit denen früher Übergangsmetallkomplexe des d- und f-Blocks verglichen worden.^[41-50] Vor allem wurde eine große Ähnlichkeit mit Lanthanoid(II)-Komplexen beobachtet.^[51-59] Lanthanoidkomplexe sind d^0 -Spezies mit geringer radialer Ausdehnung der f-Orbitale. Als Folge dessen ist ihre Chemie, anders als die der Übergangsmetalle, wenig von Orbitalfaktoren bzw. Kristallfeld-Effekten geprägt. Analog zu den Komplexen der schwereren Erdalkalimetalle werden die Bindungs- und Struktureigenschaften hauptsächlich von elektrostatischen und sterischen Faktoren bestimmt.

Es gibt viele Beispiele für die signifikante Ähnlichkeit in der Chemie von Ca^{II} und Yb^{II} :

1. Kristallstrukturen von Ca^{II} - und Yb^{II} -Analogen liegen isomorph vor und weisen ähnliche Zelldimensionen auf.^[26,46,47,49] So sind die Kristallstrukturen des folgenden Benzylkomplexes von Ca und Yb nahezu deckungsgleich (Abbildung 3).^[26]

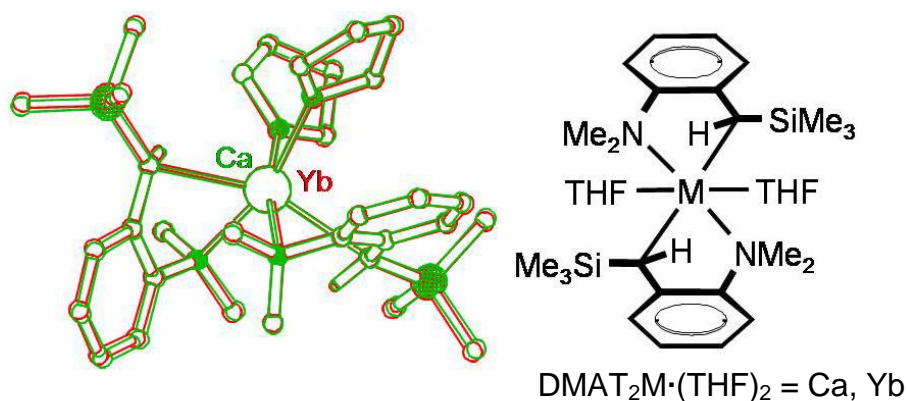


Abbildung 3: Kristallstrukturen (links) von $\text{DMAT}_2\text{M} \cdot (\text{THF})_2$ ($\text{M} = \text{Ca}$, grün; $\text{M} = \text{Yb}$, rot).

2. Analoge Ca^{II} - und Yb^{II} -Komplexe zeigen nahezu identische IR-Spektren, was auf eine prägnante Ähnlichkeit der Bindungsverhältnisse hindeutet. In Abbildung 4 ist das IR-Spektrum eines analogen Metallkomplexes von Ca und Yb schematisch dargestellt.^[41]

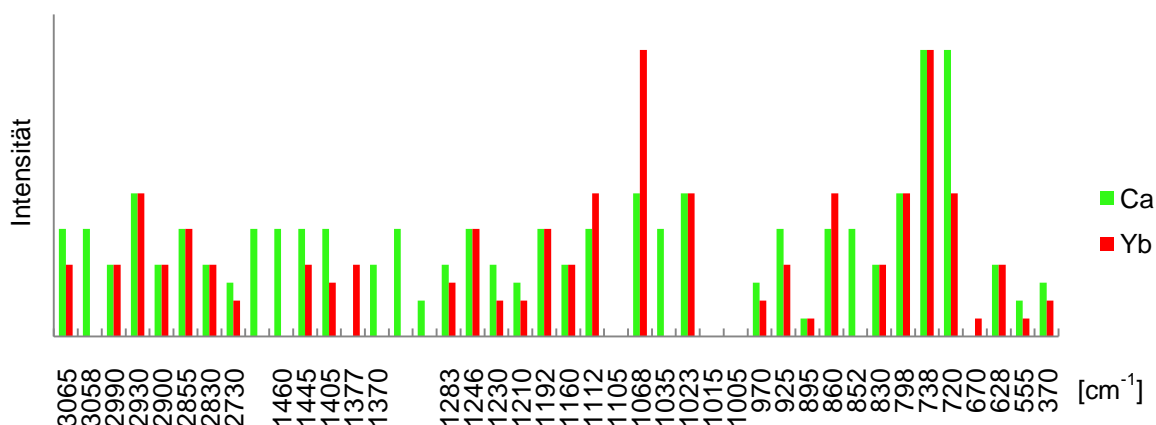


Abbildung 4: Schematische Darstellung des IR-Spektrums eines analogen Metallkomplexes von Ca (grün) und Yb (rot).

3. Die NMR Spektren analoger Ca^{II} - und Yb^{II} -Komplexe zeigen ebenfalls eine große Ähnlichkeit. Das ^1H -NMR Spektrum in Abbildung 5 zeigt die Analogie im aromatischen Bereich (A = Diastereomer A, B = Diastereomer B, S = Lösungsmittel).^[26]

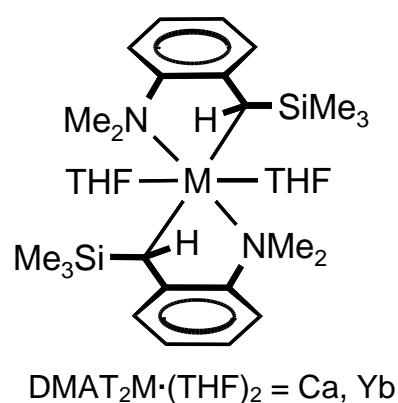
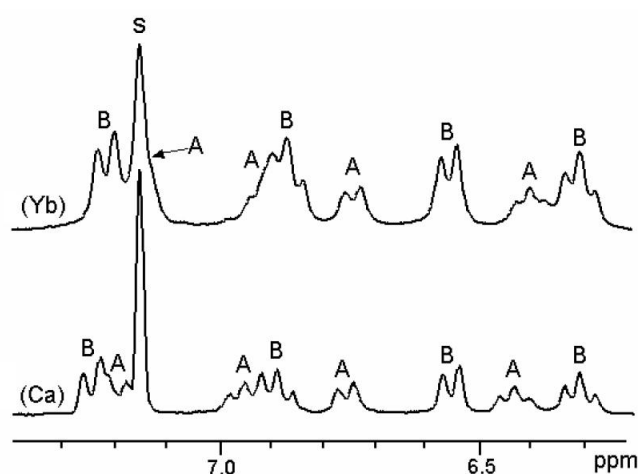
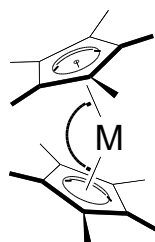


Abbildung 5: ^1H -NMR Spektrum (Ausschnitt des aromatischen Bereichs) eines analogen Metallkomplexes von Ca (unten) und Yb (oben).

Dieses ist bemerkenswert, da bekannt ist, daß das Metall in Benzylkomplexen einen großen Einfluß auf die Ladungsdelokalisierung und somit auch auf die Verschiebung der Ringprotonen hat.^[21,60]

4. Ähnliches Gasphasenverhalten von analogen Ca^{II} - und Yb^{II} -Komplexen konnte beobachtet werden. Elektronenbeugungsstudien an Cp^*_2Ca und Cp^*_2Yb lassen eine ähnliche Abwinkelung der Cp^* -Liganden von $154(3)^\circ$ bzw. $158(4)^\circ$ erkennen (Abbildung 6).^[61,62]

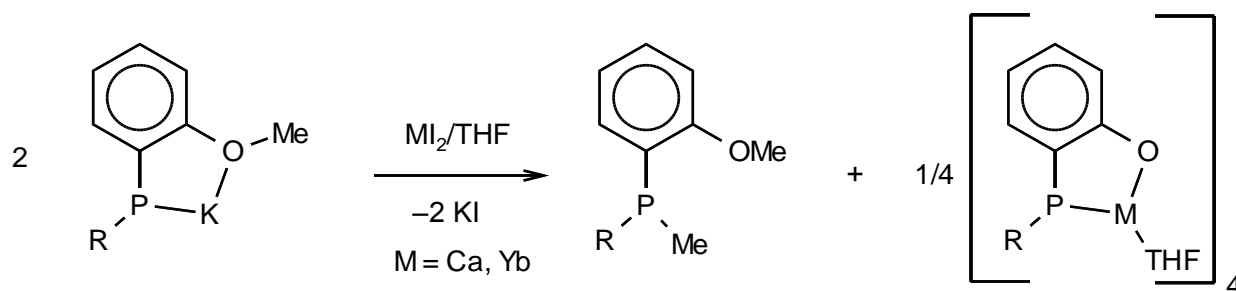


$$M = \text{Ca}: 154(3)^\circ$$

$$M = \text{Yb}: 158(4)^\circ$$

Abbildung 6: Abwinklung der Cp*-Liganden im Cp^*_2M (M = Ca, Yb).

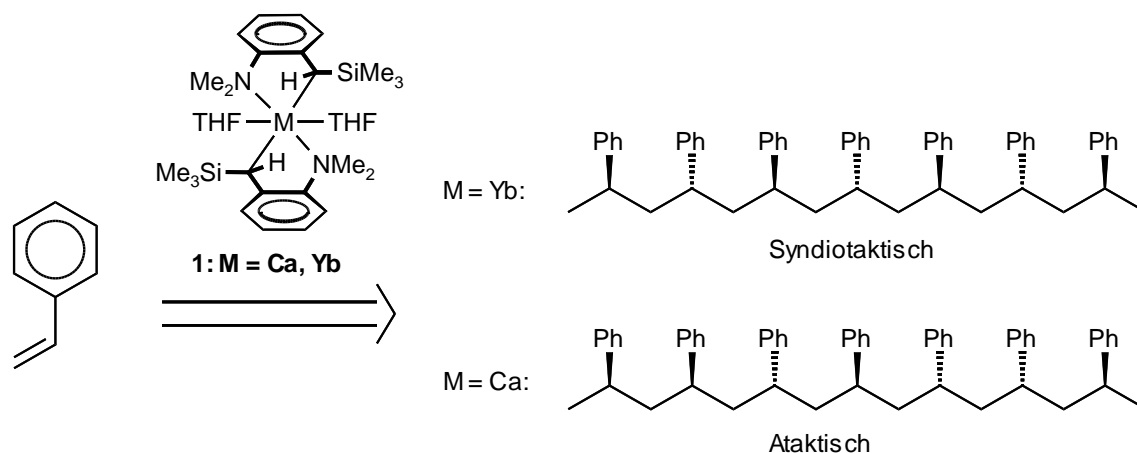
5. Die Reaktivitäten analoger Ca^{II} - und Yb^{II} -Komplexe ähneln sich.^[47,48] Beispielsweise ergibt die Reaktion des Phosphids **a** mit Ml_2 (Schema 10) einen ungewöhnlichen Alkoxo-Phosphid Komplex mit einem kubischen M_4O_4 Kern:^[47]



Schema 10: Reaktion eines Phosphids **a** mit Ml_2 (M = Ca, Yb).

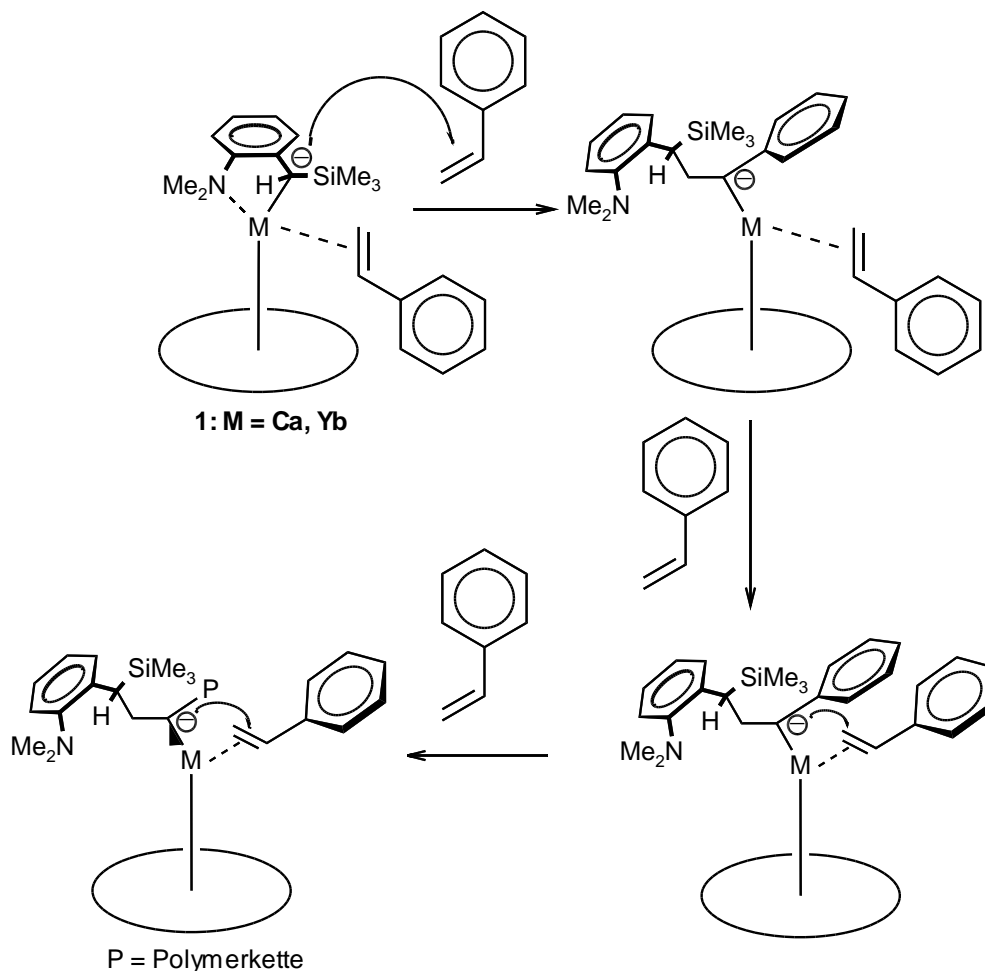
Das analoge Verhalten von CaI_2 und YbI_2 gegenüber dem Phosphid **a** suggeriert, daß die Zersetzung des Liganden nur vom Größe-/Ladungsverhältnis bestimmt wird.

Trotz der beschriebenen Parallelen von analogen Ca^{II} - und Yb^{II} -Komplexen, sind in Polymerisationsreaktionen signifikante Unterschiede beobachtet worden.^[26] Während der Katalysator **1-Ca** lediglich ataktisches Polystyrol erzeugt, führt der Einsatz des Katalysators **1-Yb** zu Polystyrol mit hoher Syndiotaktizität (Schema 11).



Schema 11: Polymerisation von Styrol mit Ca-/Yb-Initiatoren.

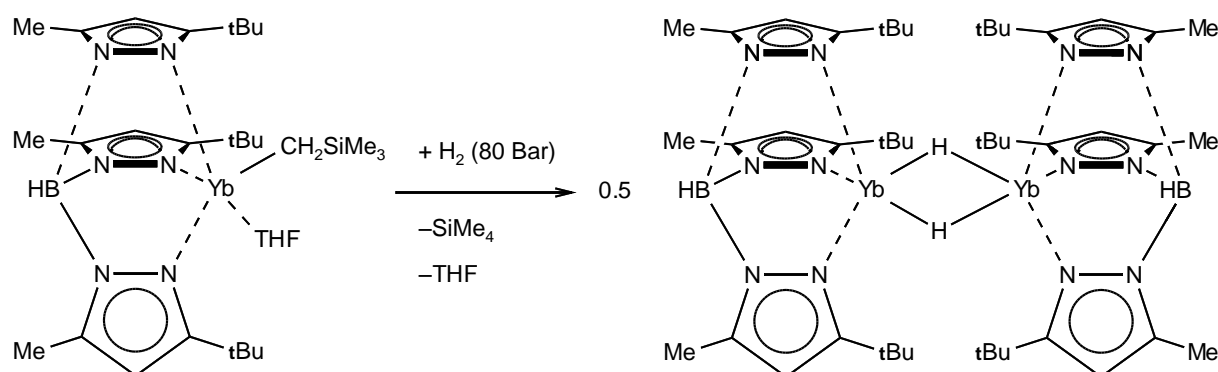
Der Mechanismus der anionischen Polymerisation von Styrol ist in Schema 12 dargestellt.



Schema 12: Mechanismus der anionischen Polymerisation von Styrol.

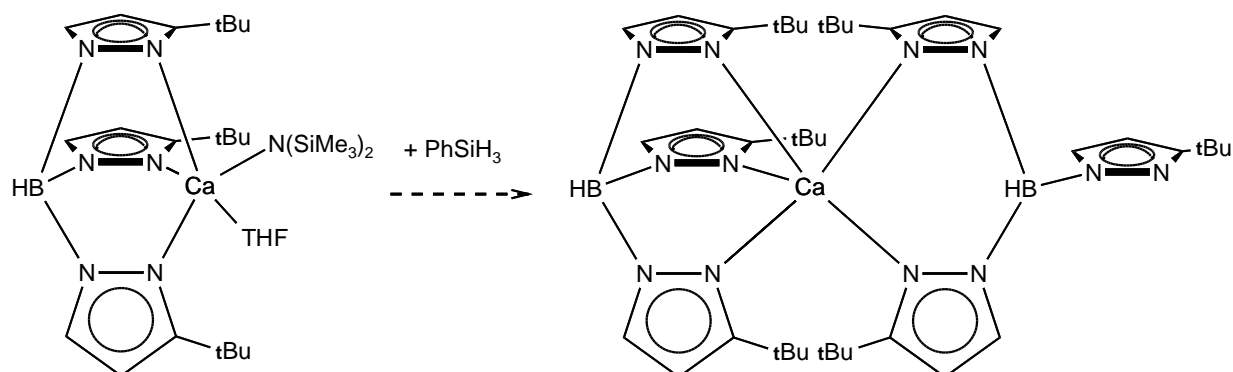
Erst kürzlich konnte das erste kohlenwasserstofflösliche Ytterbium(II)-Hydrid durch die Reaktion einer Ytterbium(II)-Alkyl Vorstufe mit Wasserstoff unter hohem

Druck (≈ 80 bar) synthetisiert werden (Schema 13).^[63] Der dazu verwendete, sterisch besonders anspruchsvolle tridentat, Scorpionat-Ligand ($\text{Tp}^{\text{fBu}, \text{Me}}$) ermöglicht eine hinreichende Abschirmung der Yb^{2+} -Ionen und verhindert somit Ligand austauschreaktionen, wobei unlösliches YbH_2 entstehen würde. Eine Lösung des Yb-H -Komplexes zersetzt sich bei Raumtemperatur nur langsam wobei nicht zu identifizierende Produkte entstehen.



Schema 13: Synthese von $[(\text{Tp}^{\text{fBu}, \text{Me}})\text{YbH}]_2$ aus $(\text{Tp}^{\text{fBu}, \text{Me}})\text{Yb}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3) \cdot \text{THF}$ und H_2 .

Überraschenderweise führten Syntheseveruche eines ähnlichen Calciumhydrid-Komplexes, mit dem Scorpionat-Liganden Tp^{fBu} , zur Bildung von $(\text{Tp}^{\text{fBu}})_2\text{Ca}$ (Schema 14).^[40] Aus der Kristallstruktur (Abbildung 7) wird ersichtlich, wieso zwei derartig große Liganden an nur einem Ca -Atom binden können. Ein pyrazolat-Ligand ist tridentat über drei N-Atome an das Ca^{2+} gebunden, während der zweite pyrazolat-Ligand bidentat über zwei N-Atome gebunden ist. In letzterem Fall ist der dritte Arm nicht an das Ca^{2+} gebunden, stattdessen ist eine agostische Wechselwirkung mit der B-H-Einheit gegenwärtig. Dies bedeutet, daß der Tp^{fBu} -Ligand in diesem Fall in seiner typischen Scorpionatkonformation bindet.



Schema 14: Darstellungsversuch eines Ca-H -Komplexes.

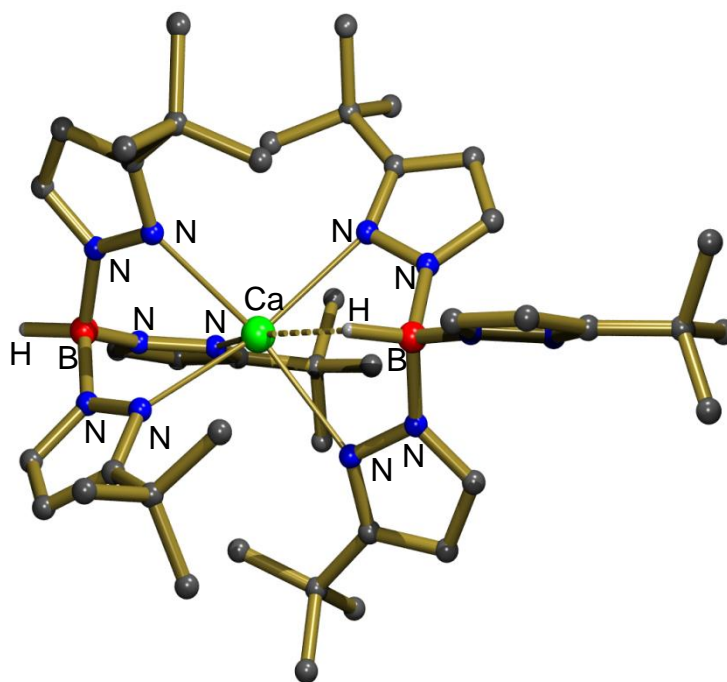
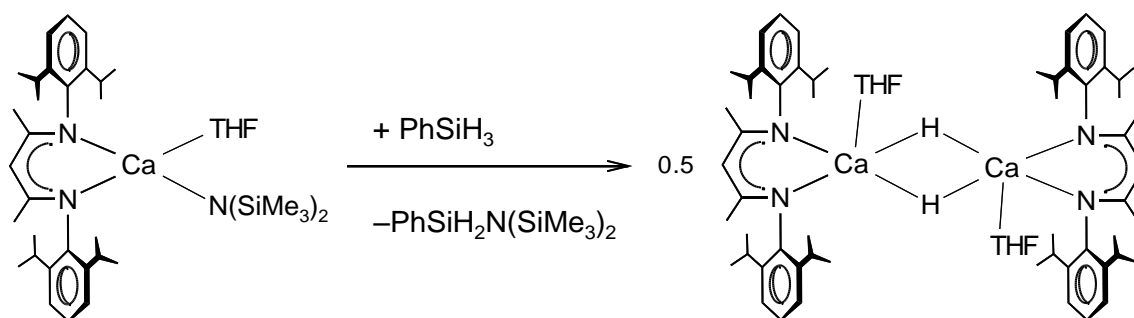


Abbildung 7: Kristallstruktur von $(\text{Tp}^{\text{tBu}})_2\text{Ca}$. Alle Wasserstoffatome, außer dieser der B-H-Bindung, sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Die Synthese eines stabilen Calciumhydrid-Komplexes konnte durch die Wahl des sterisch anspruchsvollen DIPP-nacnac-Liganden erreicht werden: Reaktion von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{THF}$ mit PhSiH_3 führte zu der Bildung von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH} \cdot \text{THF}$ (Schema 15).^[40]



Schema 15: Reaktion von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{THF}$ mit PhSiH_3 .

1.2.1 Hydrosilylierung

Die Hydrosilylierung ist eine Additionsreaktion organischer und anorganischer Siliziumhydride an Mehrfachbindungen, insbesondere an Kohlenstoff-Kohlenstoff, Kohlenstoff-Sauerstoff, und Kohlenstoff-Stickstoff Mehrfachbindungen.^[64] Sie bedarf im Allgemeinen einer Katalyse, da bei der Synchronaddition im Übergangszustand

die Überlappungsintegrale der beiden HOMO-LUMO-Wechselwirkungen nahezu null sind (Abbildung 8).

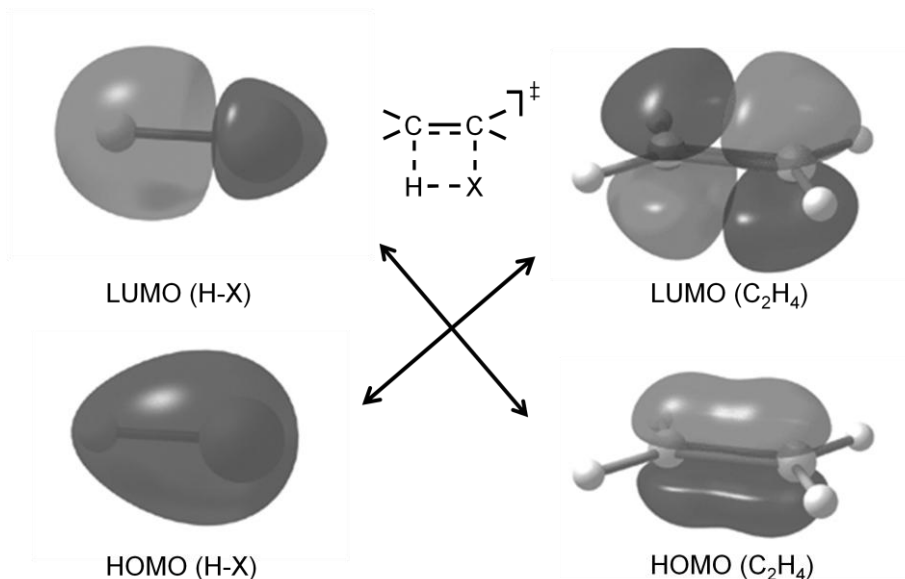
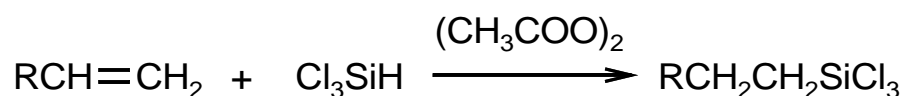


Abbildung 8: HOMO-LUMO Wechselwirkung im Übergangszustand der Hydrosilylierung.

Die erste Hydrosilylierung wurde 1947 von Sommer berichtet. Trichlorsilan wurde an 1-Octen in Gegenwart von Diacetylperoxid addiert (Schema 16).^[65]



Schema 16: Hydrosilylierung von 1-Octen mit Trichlorsilan.

Diese Reaktion folgt einem radikalischen Mechanismus und hat diverse Nachteile. Beispielsweise ist die Reaktion auf den Einsatz von Trichlorsilan begrenzt. Weiterhin kommt es zu Nebenreaktionen, wie z. B. der Polymerisation, insbesondere wenn leicht polymerisierbare Olefine wie Styrol eingesetzt werden. Von großem Interesse für die chemische Industrie war die Entdeckung des Speier-Katalysators ($[\text{H}_2\text{PtCl}_6] \cdot 6 \text{H}_2\text{O} / i\text{PrOH}$) im Jahre 1957.^[66] Er ist ein äußerst effizienter und vielseitiger Katalysator in der Hydrosilylierung. Später wurde dieser jedoch von dem noch aktiveren und selektiveren Karstedt-Katalysator^[67] abgelöst, welcher 1991 von Lappert *et al.* strukturell aufgeklärt werden konnte (Abbildung 9).^[68]

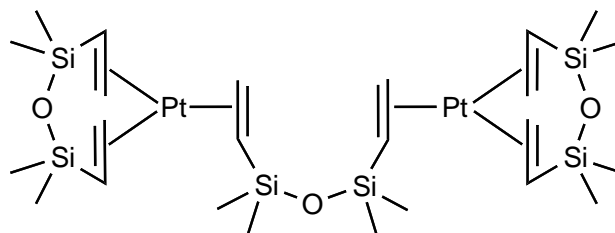
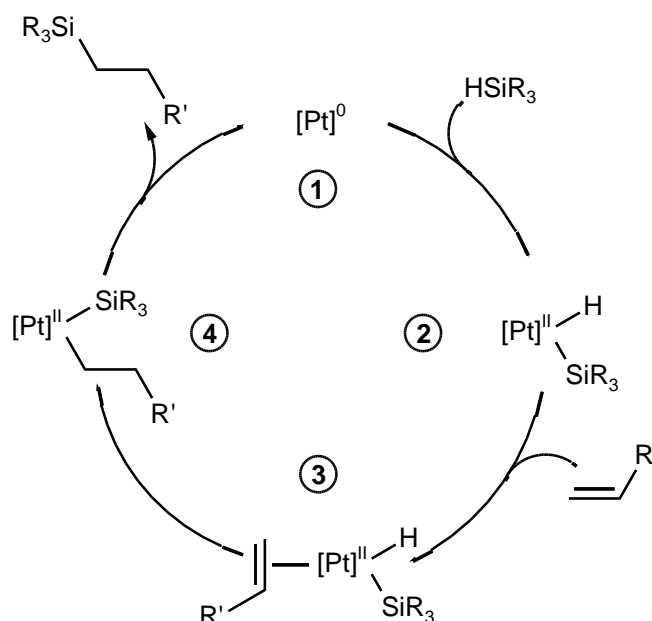


Abbildung 9: Struktur des Karstedt-Katalysators.

Ein Mechanismus für die übergangsmetallkatalysierte Hydrosilylierung von Olefinen wurde 1965 von Chalk und Harrod vorgeschlagen (Schema 17).^[69]



Schema 17: Mechanismus der übergangsmetallkatalysierten Hydrosilylierung von Olefinen.

1 → 2: *Oxidative Addition:* Aktivierung von Si-H durch oxidative Addition.

2 → 3: *Substrataktivierung:* Aktivierung des Olefins durch π -Komplexbildung.

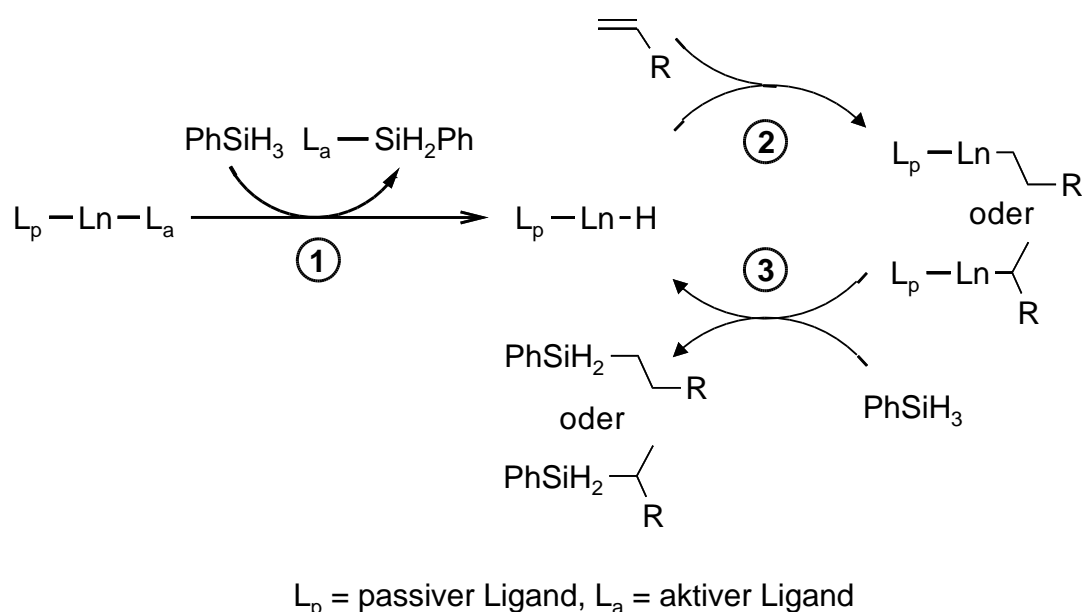
3 → 4: *Insertion:* Insertion des Olefins in die M-H-Bindung führt zu einem Alkylmetallkomplex.

4 → 1: *Reduktive Eliminierung:* Durch reduktive Eliminierung wird das Produkt abgespalten und der Katalysator regeneriert.

Dieser Mechanismus geht von einer rein homogenen Katalyse aus. Möglicherweise bilden sich jedoch während der Katalyse auch kolloidale Pt^0 -Teilchen, welche als aktive Spezies fungieren.^[70-72] Ein heterogener Katalysator ist im Vergleich zum homogenen Katalysator zwar meist aktiver, jedoch häufig auch weniger selektiv. Dies äußert sich zum einen durch Nebenreaktionen, wie z. B. der Isomerisierung der

Alkene sowie der Hydrogenierung, und zum anderen in schlechter Regioselektivität der Hydrosilylierung.

Organolanthanoidkomplexe bieten in der homogenen Katalyse für die Hydrosilylierung von Olefinen eine Reihe von entscheidenden Vorteilen gegenüber der Übergangsmetallkatalyse.^[73] Diese rühren z. B. von der hohen Elektrophilie der Metallzentren und der Abwesenheit von oxidativen Additions-/reduktiven Eliminierungsprozessen her. Der Mechanismus der lanthanoidmetallkatalysierten Hydrosilylierung von Olefinen wurde von Marks *et al.* entsprechend Schema 18 vorgeschlagen.^[73]



Schema 18: Mechanismus der lanthanoidmetallkatalysierten Hydrosilylierung von Olefinen.

1 → 2: Initiierungsschritt: Der aktive Ligand L_a reagiert in einer σ -Bindungsmetathese mit dem Silan, wobei ein heteroleptisches Metallhydrid generiert wird.

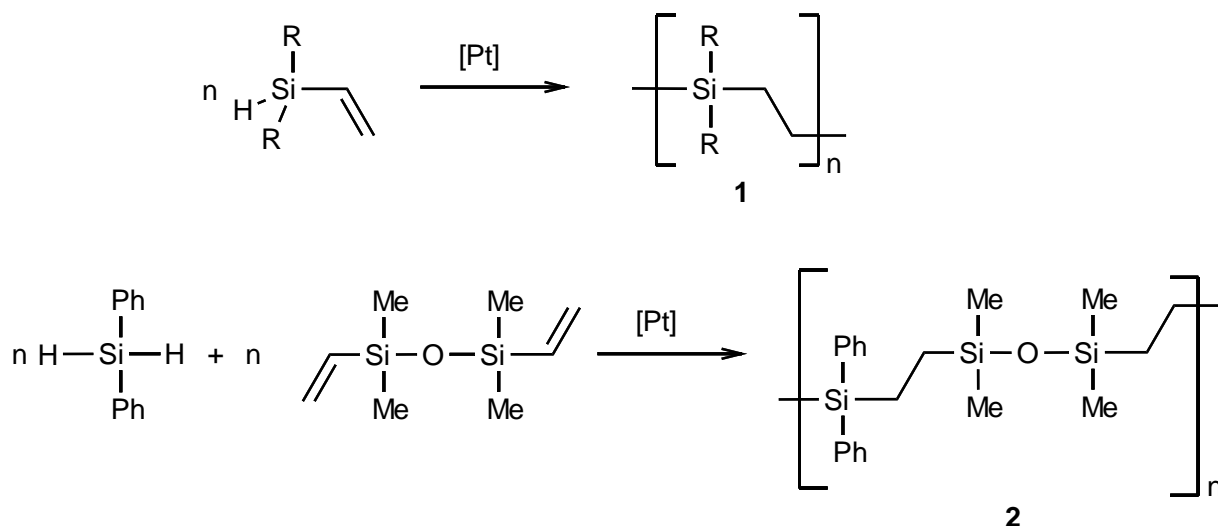
2 → 3: Insertion: Das Alken inseriert in die Metallhydrid-Bindung. Dieser Schritt bestimmt die Regioselektivität der Reaktion.

3 → 2: Produktabspaltung: Durch erneute σ -Bindungsmetathese mit einem zweiten Äquivalent des Silans entsteht das Produkt. Gleichzeitig wird der Katalysator regeneriert.

Aufgrund der Analogie in der Chemie der Lanthanoid- und Erdalkalimetalle wird für letztere der gleiche Mechanismus angenommen.

Den heutigen Stellenwert der Hydrosilylierung für die chemische Industrie erkennt man daran, daß seit dem Jahr 2000 mehr als 2300 Patente für diese angemeldet

wurden. Anwendung findet die Hydrosilylierung insbesondere zur Synthese von Alkylsilanen und Vinylsilanen, für das Anbinden von Siliconen an organische Polymere und zur Vernetzung von Siliconpolymeren. Durch die „Hydrosilylierungs-Polymerisation“ werden Polymere wie **1** und **2** aus Monomeren aufgebaut, die Si-H- und Si-CH=CH₂-Gruppen enthalten (Schema 19).^[74]



Schema 19: Pt-katalysierte Hydrosilylierungs-Polymerisation.

1.3 Sterisch anspruchsvolle Cp-Liganden in der Lanthanoidchemie

Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Liganden, wie dem perphenylierten Cyclopentadienyl-Liganden (Ph₅C₅), zeigen einzigartige Eigenschaften bzw. Koordinationsgeometrien.^[75] Die typisch gewinkelte Struktur des Carben-Analogen Decamethylstannocens ([Cp*₂Sn^{II}], Cp* = C₅Me₅) kann z.B. durch den Einsatz von Ph₅C₅-Liganden linearisiert werden (Abbildung 10).^[76]

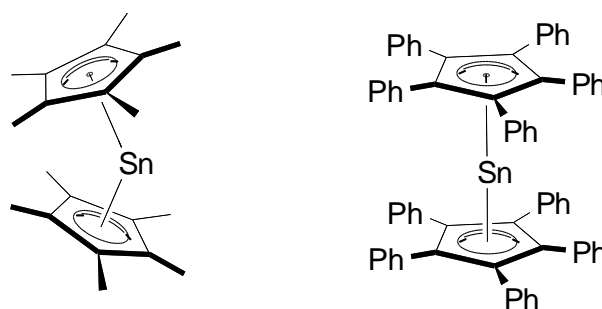


Abbildung 10: Linearisierung von Cp*₂Sn^{II} durch Einsatz von perphenylierten Cp-Liganden.

Der Nickelocen-Komplex [(Ph₅C₅)₂Ni] ist erstaunlicherweise diamagnetisch.^[77] Die Existenz von [(Ph₅C₅)₂Fe] wurde aufgrund der kurzen Ring-Ring Abstände lange umstritten.^[78] Heute sind zwei Isomere bekannt. Das sterisch überfrachtete (η⁵, η⁵)-

Metallocen **a**^[79] und das sterisch weniger beanspruchte (η^5 , η^6)-Zwitterion **b** (Abbildung 11).^[80]

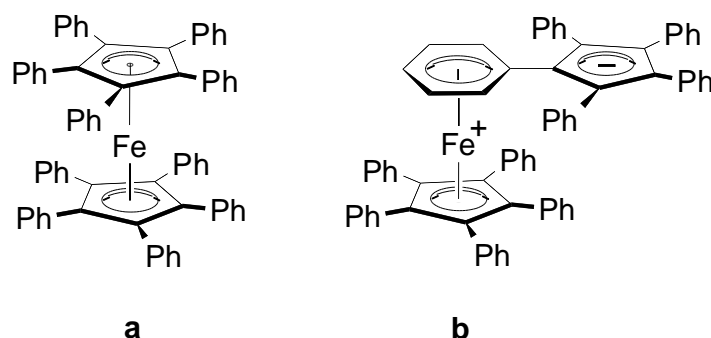


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Isomere von $[(\text{Ph}_5\text{C}_5)_2\text{Fe}]$.

Erste Berichte über die Verwendung des Ph_5C_5 -Liganden in Katalysen zeigen, daß die Stereoselektivität in asymmetrischer Synthese gegenüber dem Me_5C_5 -Liganden stark erhöht wird (Abbildung 12).^[81] Weiterhin erhöht der sterische Anspruch des Ph_5C_5 -Liganden die Aktivität und Selektivität in der Chrom-katalysierten Ethen-Trimerisierung, (Abbildung 13, Tabelle 1).^[82]

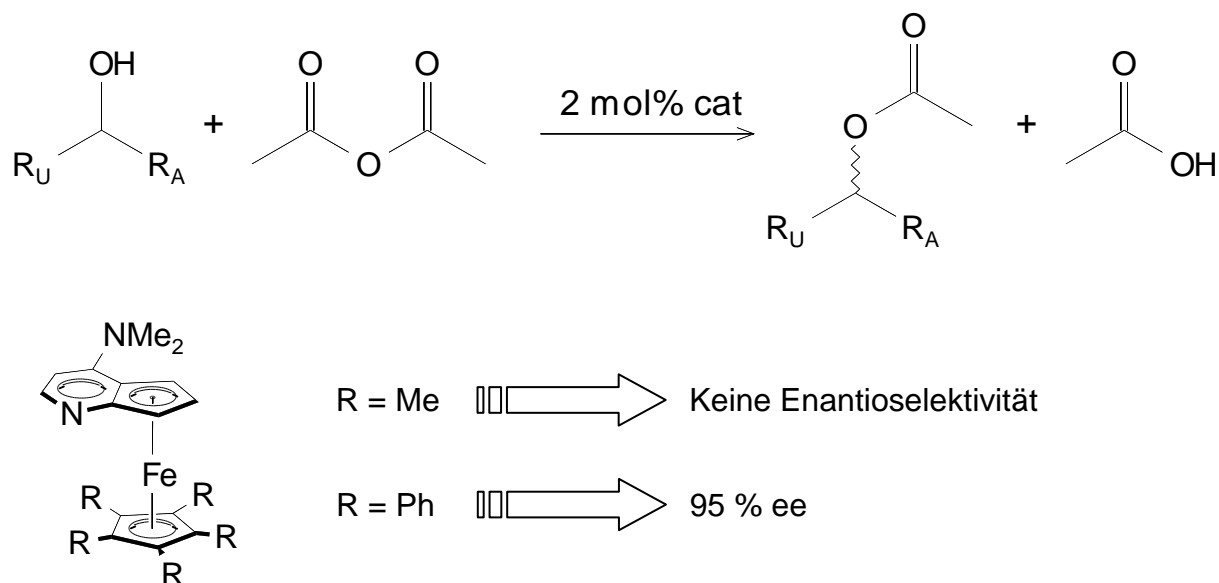


Abbildung 12: Einsatz von Ph_5C_5 in asymmetrischer Synthese.

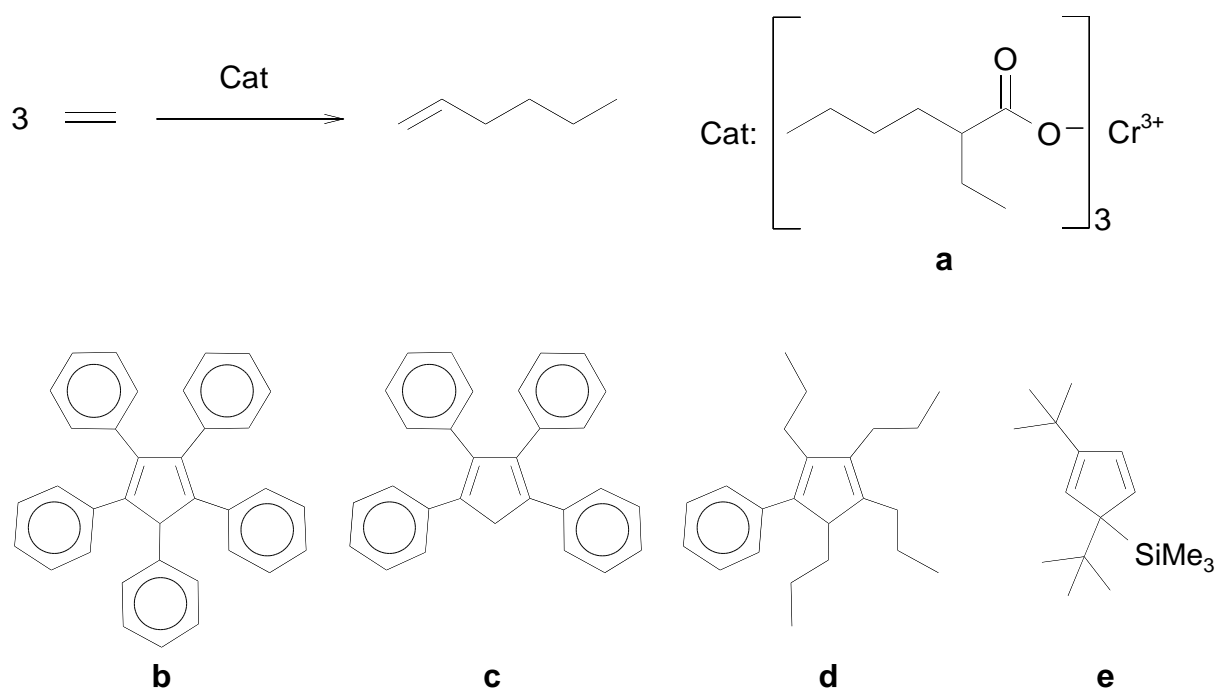
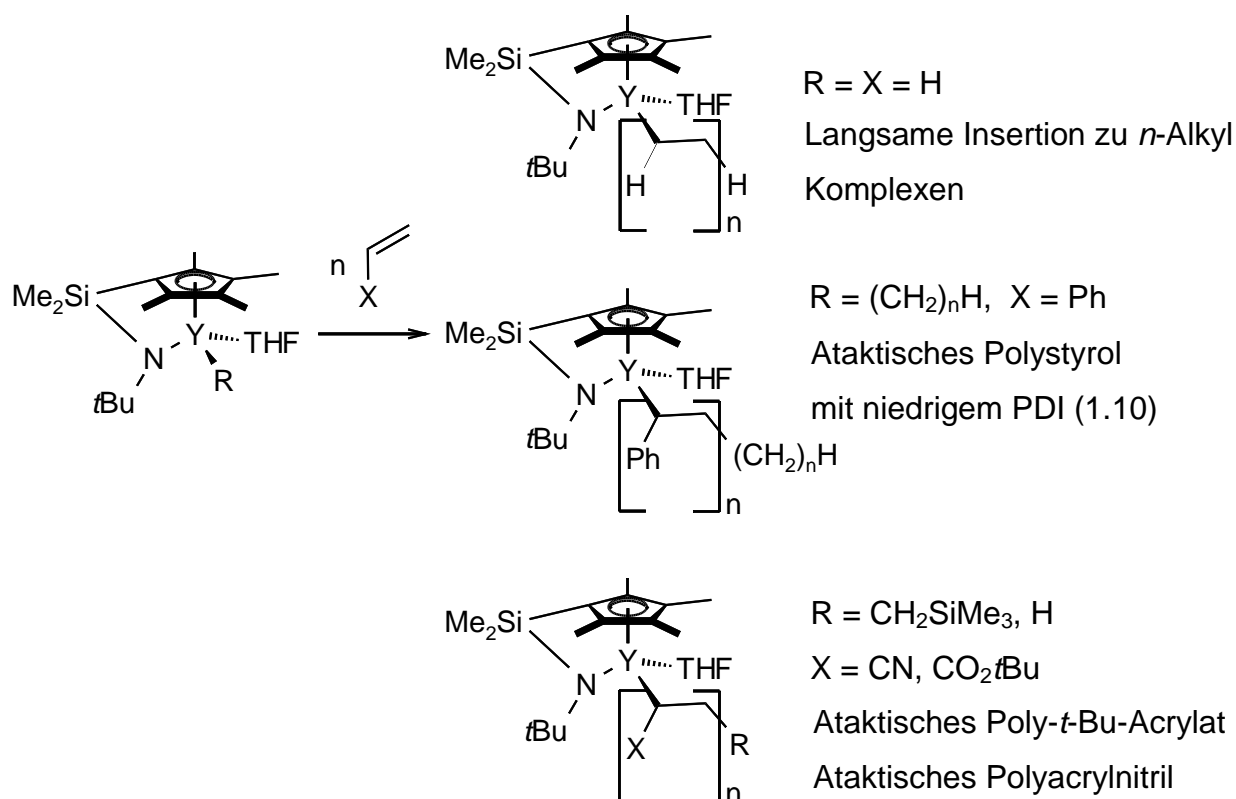


Abbildung 13: Einsatz von Ph_5C_5 in der Trimerisierung von Ethylen.

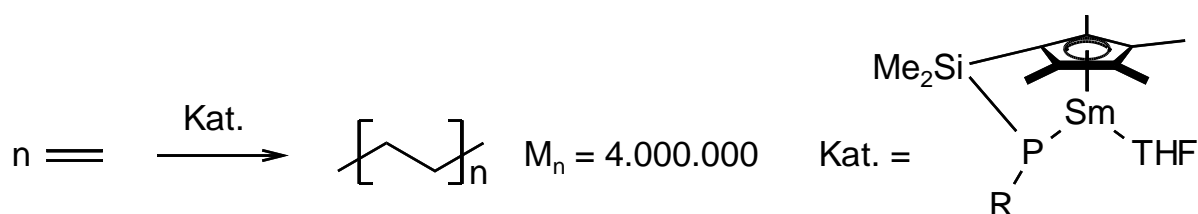
	a	a + b	a + c	a + d	a + e
Aktivität [g/(g Cr h)]	3800	30300	22300	10600	10700
1-Hexen Selektivität	75.4	80.3	61.7	65.3	75.4

Tabelle 1: Aktivität und Selektivität in der Trimerisierung von Ethylen.

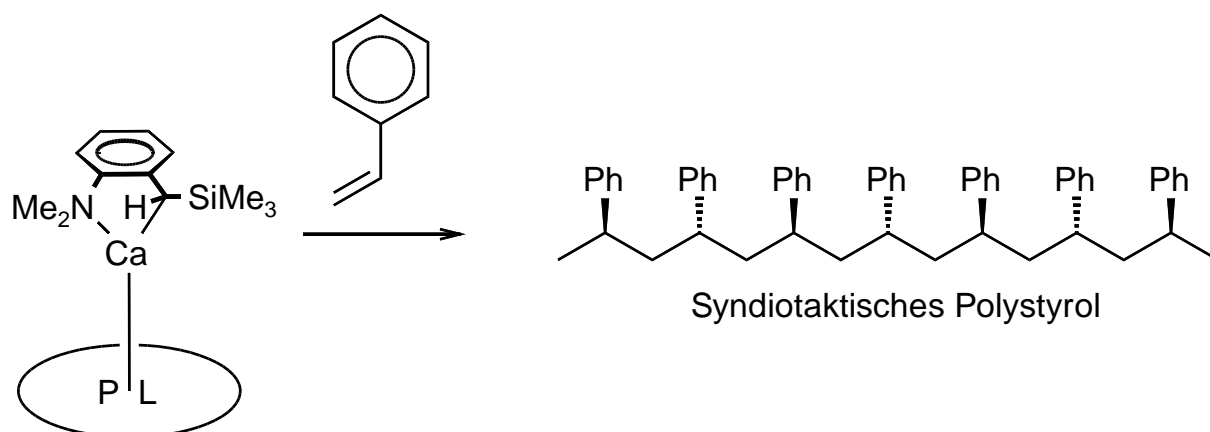
Halb-Sandwich-Komplexe der Erdalkali- und Lanthanoidmetalle sind effektive und vielversprechende Katalysatoren für eine Vielzahl von Anwendungen.^[23,83,84] Trivalente Halb-Sandwich-Komplexe von Yttrium (Schema 20) sind z.B. in der Lage verschiedenste Monomere zu oligomerisieren bzw. polymerisieren.^[84] Analoge Halb-Sandwich-Komplexe mit divalentem Samarium (Schema 21) sind in der Lage Polyethylen mit hohen Molekulargewichten zu erzeugen.^[83] Halb-Sandwich-Komplexe mit Calcium (Schema 22) sind unter anderem in der Lage die lebende, stereoselektive Polymerisation von Styrol zu katalysieren.^[23]



Schema 20: Trivalente Yttrium Halb-Sandwich-Komplexe in der Katalyse.

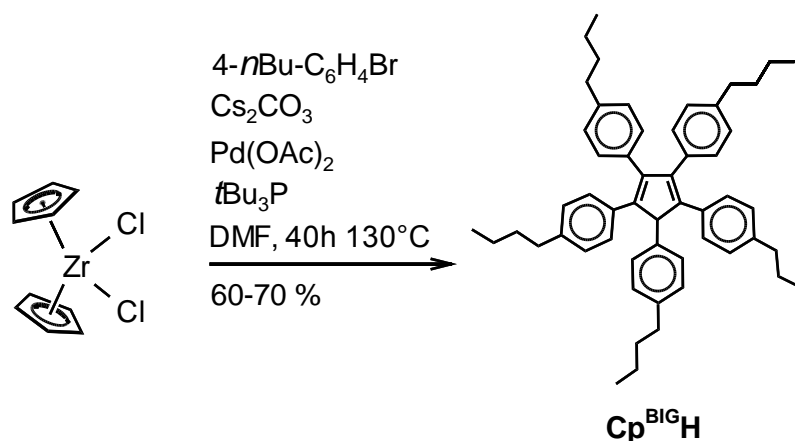


Schema 21: Divalente Samarium Halb-Sandwich-Komplexe in der Polymerisation von Ethylen.



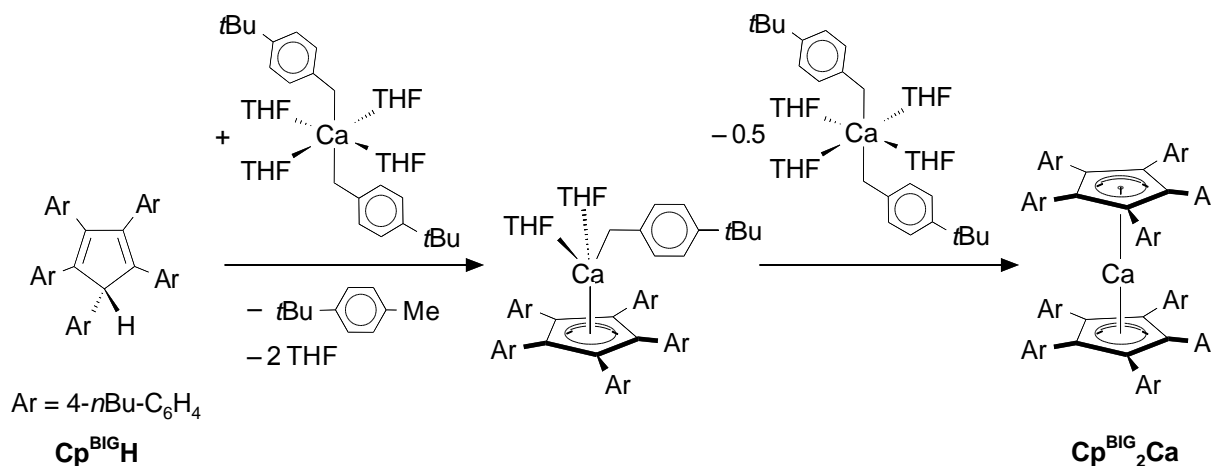
Schema 22: Halb-Sandwich-Komplexe von Calcium in der Polymerisation von Styrol; PL = Passiver Fluorenyl-Ligand.

Metallkomplexe mit dem Ph_5C_5 -Liganden sind aufgrund ihrer Rigidität und hohen Symmetrie äußerst schlecht löslich.^[75,85] Der perarylierte Ligand $(4\text{-}n\text{Bu-C}_6\text{H}_4)_5\text{C}_5\text{H}$ ($\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$) hingegen, welcher in einer einstufigen Synthese darzustellen ist (Schema 23),^[86,87] ist zur Steigerung der Löslichkeit mit $n\text{Bu}$ -Gruppen substituiert.



Schema 23: Schematische Darstellung der Synthese von $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$.

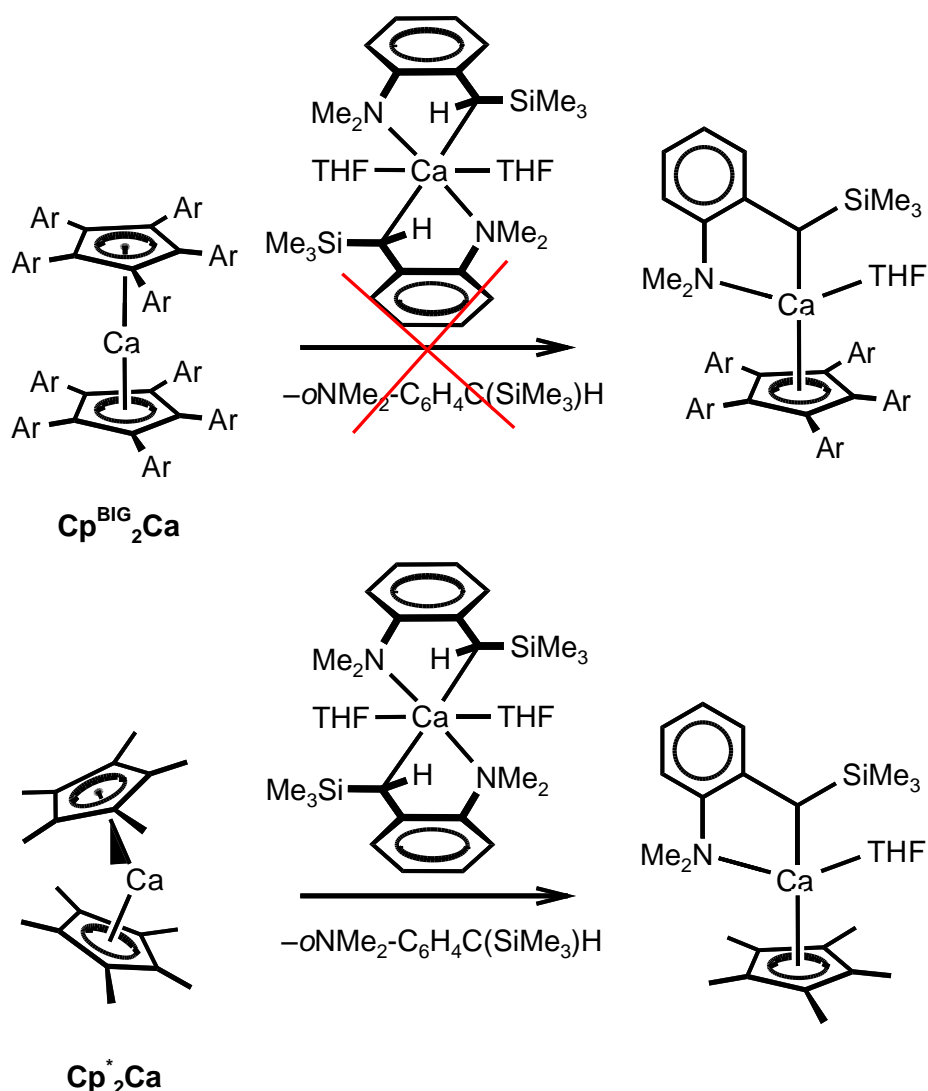
Innerhalb der Arbeitsgruppe konnte Prof. S. Harder zeigen, daß sich dieser Ligand sehr leicht bei 60 °C durch benzyliche Calciumverbindungen deprotonieren lässt (Schema 24).



Schema 24: Reaktion von $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$ mit $(4\text{-}t\text{Bu-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Ca} \cdot (\text{THF})_4$.

Anstelle der gewünschten heteroleptischen Verbindung ist jedoch das Calcocen $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Ca}$ isoliert worden. Trotz des sterischen Anspruchs des Cp-Liganden liegt das Schlenk-Gleichgewicht offensichtlich auf der Seite der homoleptischen Verbindungen. Die Reaktion von $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Ca}$ mit $[o\text{-NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}]_2\text{Ca} \cdot (\text{THF})_2$ führte ebenfalls nicht zu einem Ligandenaustausch, was die hohe Stabilität des Calcocen-

Komplexes widerspiegelt (Schema 25). Die Reaktion von Cp^*_2Ca mit $[\text{o-NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}]_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})_2$ hingegen, führte zur quantitativen Bildung der heteroleptischen Verbindung.



Schema 25: Reaktion von $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Ca}$ bzw. Cp^*_2Ca mit $[\text{o-NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}]_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})_2$.

Der Einfluss von sterisch Anspruchsvollen Cp-Systemen auf die Struktur von Ln-H_2 -Komplexen ist ebenfalls von großem Interesse. Bislang sind nur sehr wenige Ln-H_2 -Komplexe bekannt.^[88-91] Die Strukturen dieser haben alle gemeinsam, daß sie in Form von Aggregaten (Dimere oder sogar Hexamere) vorliegen. Fraglich ist, ob durch die Wahl des Cp^{BIG} -Liganden ein monomerer $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Ln-H}_2$ -Komplex isoliert werden kann. Über ein strukturelles Interesse hinaus versprechen derartige $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Ln-H}_2$ -Systeme ein außerordentlich großes Potential in der Olefinpolymerisation.^[88]

1.4 Verbindungen mit gemischter Valenz

Die Übergangsmetallkatalyse wird von Reaktionen dominiert, welche eine schnelle und reversible Fluktuation der Oxidationsstufe des Metalls beinhalten.^[92-94] Auch in vielen biologischen Systemen tragen schnelle Redox-Prozesse an *d*-Block Metallzentren beträchtlich dazu bei, daß komplizierte chemische Umsetzungen leicht und effizient ablaufen.^[95] Im starken Kontrast dazu findet die Lanthanoidmetall-Katalyse (*f*-Block) meist durch die Metalle in ihrer stabilsten Oxidationsstufe (+3) statt. Darüber hinaus wurde in bisher nahezu keinem katalytischen Zyklus über einen reversiblen Wechsel der Oxidationsstufe berichtet. Stattdessen basiert die Katalyse, ähnlich wie die der frühen Übergangsmetalle, ausschließlich auf der hohen Lewis-Acidität der Ln^{3+} -Kationen, kombiniert mit der Nukleophilie der Liganden.^[53,55,84,96,97] Divalente bzw. tetravalente Lanthanoid-Komplexe werden zwar in der organischen Synthese verwendet, die Umsetzungen sind jedoch in der Regel stöchiometrische, irreversible Redox-Prozesse ($\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$; $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) welche die Bildung stabiler Ln^{3+} -Verbindungen zur Folge haben.^[98,99] In der Ce-Katalyse sind allerdings wenige Beispiele mit reversiblen Redox-Prozessen bekannt.^[100] Da die Oxidationsstufen +2 und +4 für ein einzelnes Lanthanoidmetall nie gemeinsam beobachtet werden, können zwei Elektronen Redox-Prozesse, welche für Übergangsmetalle üblich sind, nicht an einem einzelnen Lanthanoidmetall-Zentrum stattfinden.

Das klassische Feld der gemischt valenten Übergangsmetallchemie ist heute noch ein viel untersuchter Bereich.^[101] Obwohl die gemischte Valenz eine Rolle in der Festphasen-Lanthanoidchemie spielt,^[102-104] ist nur wenig über gemischt valente Lanthanoid-Komplexe bekannt. Die in der Literatur beschriebenen Beispiele sind in fast allen Fällen als unerwartete Produkte gebildet worden, während ein anderes Zielmolekül geplant war:^[105-118] $\text{Ph}_5\text{Yb}_2(\text{THF})_4$ (**1**, Abbildung 15) wurde während der angestrebten Synthese von Ph_2Yb , durch Reaktion von Ph_2Hg mit Yb^0 , erhalten.^[114] In manchen Fällen wurden die gemischt valenten Komplexe auch zufällig erhalten und die Synthesen waren nicht reproduzierbar (**2**, Abbildung 15).^[115] In dem Komplex **1** ist es nicht möglich, den beiden Yb-Atomen eine bestimmte Oxidationsstufe zuzuordnen. Dies ist typisch für Klasse II/III Komplexe nach der Klassifizierung von Robin und Day.^[119] Bei Komplexen der Klasse III ist die Kopplung zwischen den Redoxzentren sehr groß, so daß die Mischung der beiden möglichen Oxidationszustände maximal ist, und folglich ein Zustand mittlerer Valenz für beide

Metallzentren beobachtet wird (Abbildung 14). In einem Komplex der Klasse I ist die Wechselwirkung zwischen den Redoxzentren aufgrund eines zu großen Abstands oder einer stark unterschiedlichen Umgebung so schwach, daß sich die Oxidationszustände der beiden Metallzentren eindeutig unterscheiden lassen. Ein Komplex der Klasse II nimmt einen intermediären Zustand (zwischen Klasse I und Klasse III) ein.

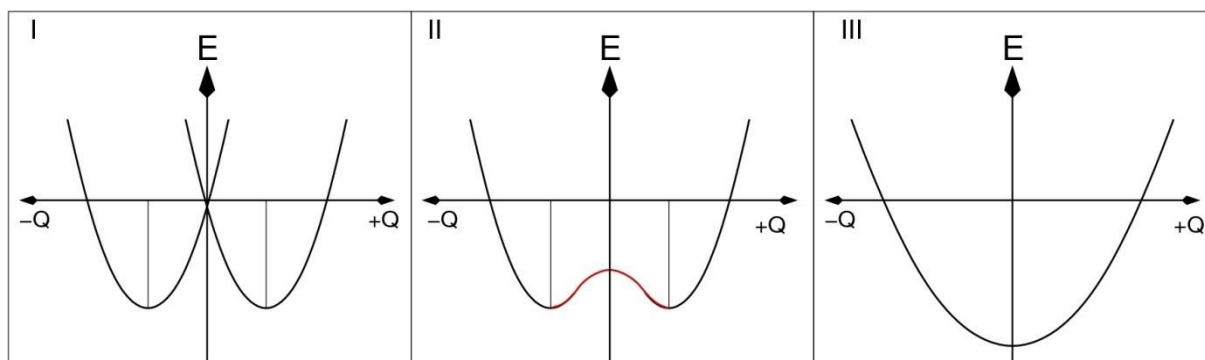


Abbildung 14: Grafische Darstellung der Robin-Day-Klassifizierung.

Diese Klassifizierungen basieren auf:

- Einen Vergleich der Koordinationsgeometrien in der Kristallstruktur
- Messungen der magnetischen Suszeptibilität (gewöhnlich in der Festphase)

Die meisten gemischt valenten Lanthanoid-Komplexe gehören allerdings zur Klasse I mit eindeutig zu unterscheidenden Oxidationszuständen. Interessanterweise ist der Komplex **3** (Abbildung 15) in der festen Phase ein Komplex der Klasse I, während Untersuchungen in Lösung einen schnellen Elektronentransfer zwischen den Sm-Zentren aufzeigen, was einem Klasse II/III Verhalten entspricht.^[116]

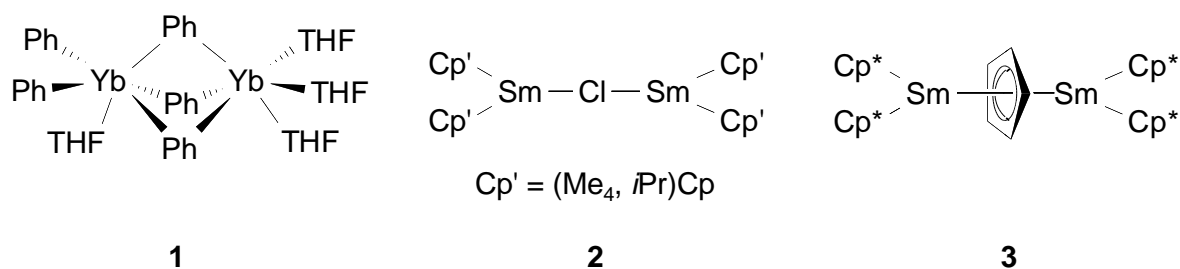


Abbildung 15: Beispiele gemischt valenter Lanthanoid-Komplexe.

Anwendungen für gemischt valente Materialien liegen vor allem im Bereich der Supraleitfähigkeit.^[120] Auf molekularer Ebene zeigen gemischt valente Lanthanoid-Komplexe interessante magnetische Eigenschaften, sowie Besonderheiten zur

Anwendung als molekulare Drähte, ein wichtiger Bestandteil in dem emporsiehenden Feld molekularer Elektroniken.^[121,122]

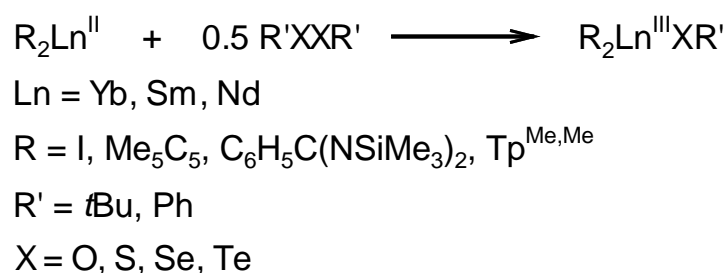
Aufgrund der Tatsache, daß Lanthanoid-Komplexe

- ein einzigartiges katalytisches Verhalten aufweisen,^[53,55,84,96,97]
- bimetallische Katalysatoren eine rasante Entwicklung aufzeigen,^[123-128]
- und gemischt valente Verbindungen eine besondere Rolle in der Katalyse biologischer Prozesse spielen,^[120,129,130]

könnten gezielte Synthesewege zu gut definierten bimetallischen Komplexen gemischter Valenz von besonderem Interesse sein.

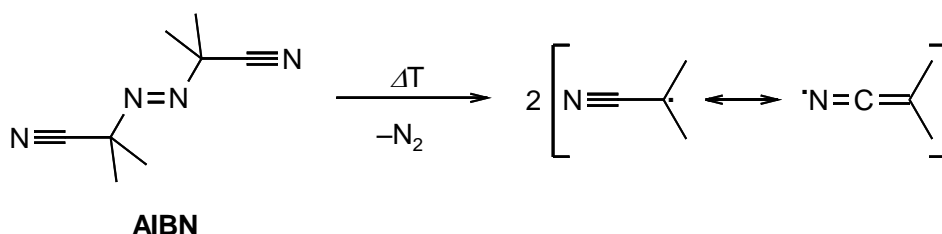
1.4.1 Mögliche Oxidationswege

Die reduktive Spaltung von Dichalkogeniden durch elementare Lanthanoide bzw. divalente Lanthanoid-Komplexe ist eine bekannte und wertvolle Methode zur Darstellung heteroleptischer Ln-X Komplexe (X = O, S, Se, Te; Schema 26).^[131-140]



Schema 26: Oxidation divalenter Lanthanoid-Komplexe mit Dichalkogeniden.

Eine weitere Möglichkeit der Oxidation von Yb²⁺ könnte durch den so genannten Radikalstarter AIBN realisiert werden (Schema 27). Dieser generiert durch thermolytische Spaltung Isobutyronitril-Radikale und Stickstoff. Erstere könnten durch Oxidation von Yb²⁺ reduziert werden. Derartige Oxidationsreaktionen von Metallen sind in der Literatur allerdings nicht beschrieben.



Schema 27: Bildung eines Radikals durch Thermolyse von AIBN.

In Anlehnung an eine mögliche Oxidation mit dem Radikalstarter AIBN könnten auch stabile Nitroxyl-Radikale wie TMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl) oder DTBN (Di-*t*Bu-nitroxid) (Abbildung 16) verwendet werden. Eine Vielzahl verschiedener Metallkomplexe der s-Block Metalle,^[141] der frühen Übergangsmetalle^[142-144] und der Lanthanoidmetalle^[145] wurden auf diese Weise bereits synthetisiert: Die Reaktion von TMPO mit der niedervalenten Verbindungen (Tbf)Ti(III)Cl₂ führt beispielsweise zu dem Komplex (Tbf)Ti(IV)Cl₂TMPO (Schema 28).^[144]

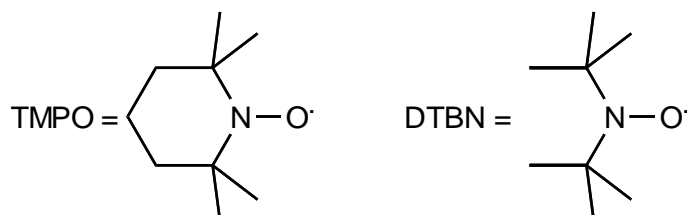
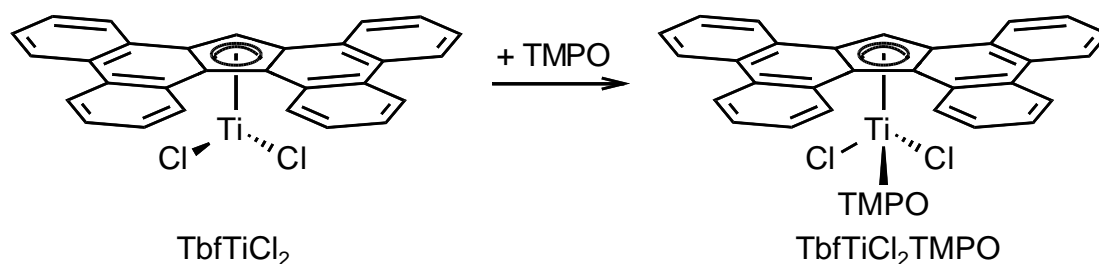
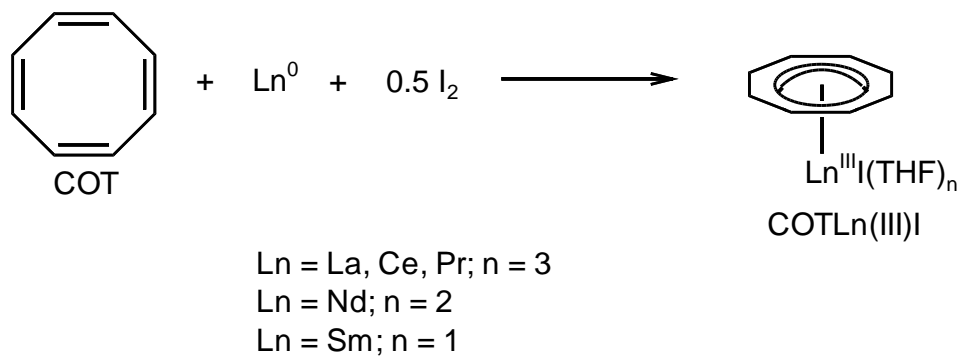


Abbildung 16: Darstellung der stabilen Radikale TMPO und DTBN.



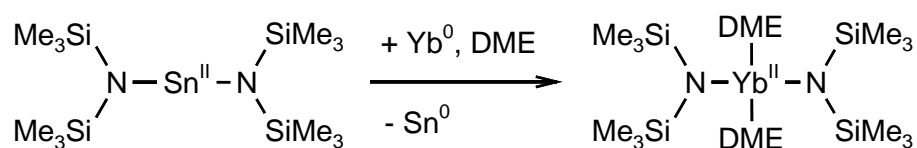
Schema 28: Oxidation von TbfTiCl₂ mit TMPO.

Oxidationsreaktionen von Lanthanoidmetallen mit Iod werden in der Regel angewendet um die entsprechenden zweiwertigen bzw. dreiwertigen Halogenide LnI_x (Ln = Sc, Y, La, Ce, Pr, Gd, Ho, Er, Nd, Dy; X = 2, 3) zu erhalten.^[58,146,147] Es können jedoch auch heteroleptische Komplexe durch Oxidation mit Iod erhalten werden: Die Reaktion von Cyclooctatetraen (COT) mit Ln-Metall in Gegenwart von Iod führte zur Bildung eines heteroleptischen (COT)Ln(III)I Komplexes (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm) (Schema 29).^[140]



Schema 29: Reaktion von COT mit Ln-Metall in Gegenwart von Iod.

Die $\text{Sn}^{\text{II}} \rightarrow \text{Sn}^0$ Reduktion in Redox-Transmetallierungen wurde bereits von Lappert *et. al.*^[148] beschrieben (Schema 30). Eine Oxidation zu der entsprechenden dreiwertigen Yb-Spezies sollte in Anlehnung an die Redoxpotentiale ($E_{1/2}(\text{Yb}^0/\text{Yb}^{2+}) = +2.76 \text{ V}$; $(\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^{3+}) = +1.05 \text{ V}$; $(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0) = -0.14 \text{ V}$)^[149] ebenfalls möglich sein.

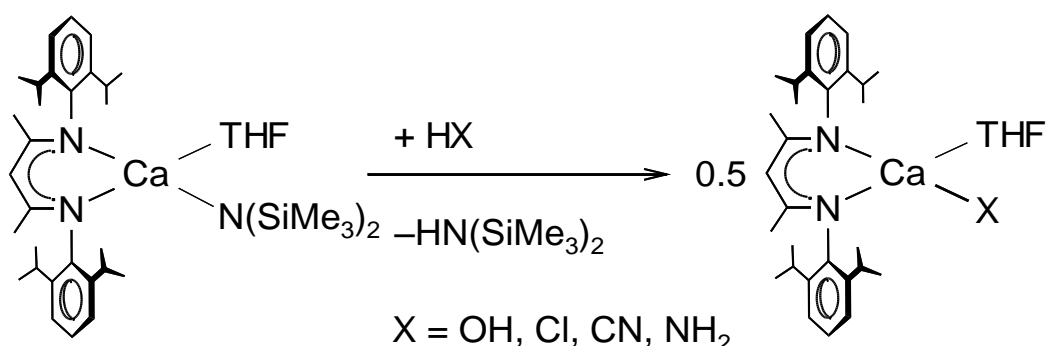


Schema 30: Schematische Darstellung von Redoxtransmetallierungen mit $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$.

2 Zielsetzung

2.1 Stabilisierung kleiner Funktionalitäten in der Calciumchemie

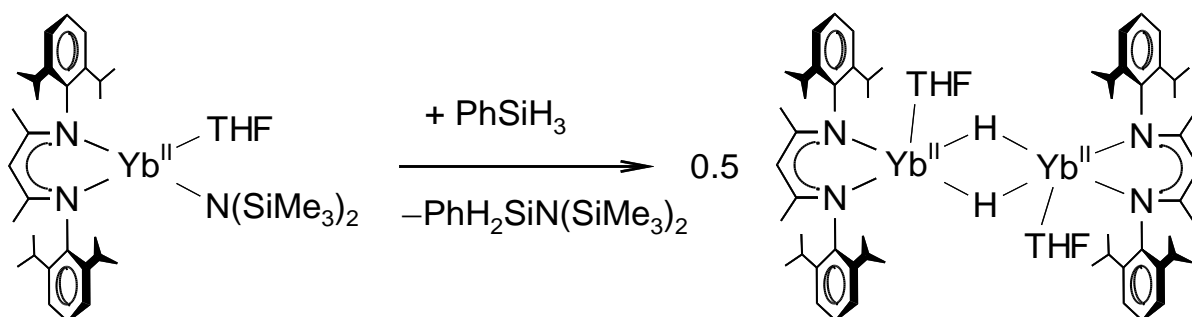
Die außergewöhnliche Eigenschaft des DIPP-nacnac-Liganden (DIPP-nacnac = $\text{CH}\{(\text{CMe})(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N})\}_2$) Metallkomplexe gegenüber Ligandaustauschreaktionen zu stabilisieren, ergab die Fragestellung, ob kinetisch labile Calciumkomplexe, wie z.B. $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaX}$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{Cl}, \text{CN}, \text{NH}_2$) dargestellt werden können (Schema 31). Die Möglichkeit zur Untersuchung dieser funktionellen Gruppen (X) auf molekularer Ebene würde somit erlangt.



Schema 31: Mögliche Synthese kinetisch labiler Calciumkomplexe.

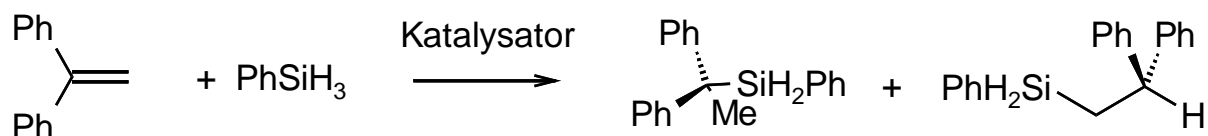
2.2 Parallelen und Unterschiede in der Chemie von Ca^{II} und Yb^{II}

Augrund der beobachteten Parallelen und Unterschiede in der Chemie von Ca^{II} und Yb^{II} sollte der Komplex $(\text{DIPP-nacnac})\text{Yb}^{\text{II}}\text{H}\cdot\text{THF}$, analog zu der Synthese des Literaturbekannten Komplexes $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}\cdot\text{THF}$, synthetisiert werden (Schema 32).



Schema 32: Mögliche Synthese von $(\text{DIPP-nacnac})\text{Yb}^{\text{II}}\text{H}\cdot\text{THF}$.

Der Yb^{II}-H Komplex soll in der katalytische Hydrosilylierung von DPE (DPE = 1,1-Diphenylethylen) mit Phenylsilan untersucht werden (Schema 33), um diese Ergebnisse mit denen der entsprechenden Calcium katalysierten Reaktion zu vergleichen.

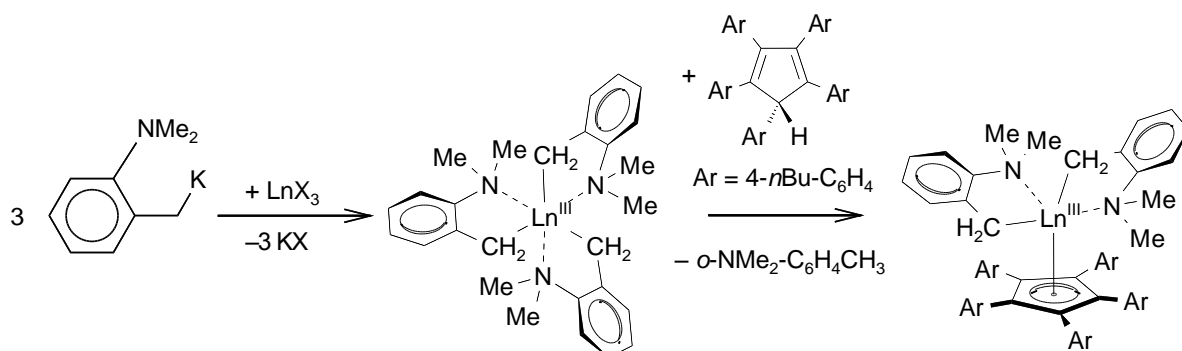


Schema 33: Katalytische Hydrosilylierung von DPE mit Phenylsilan.

Weiterhin sollen benzyliche Lanthanoid(II) Katalysatoren in der katalytischen Hydrosilylierung von DPE mit Phenylsilan untersucht werden, um diese Ergebnisse mit denen der entsprechenden Calcium katalysierten Reaktion bzw. mit denen durch Lanthanoid(III)-benzylkomplexe katalysierten Reaktionen, zu vergleichen.

2.3 Sterisch anspruchsvolle Cp-Liganden in der Lanthanoidchemie

Aufgrund der einzigartigen Eigenschaften des Ph₅C₅-Liganden in diversen Katalysen und des Potentials von Lanthanoidkomplexen als Katalysatoren, sollen Lanthanoid(III)-Halb-Sandwich-Komplexe mit dem sterisch anspruchsvollen Ar₅C₅-Liganden (Ar = 4-*n*Bu-C₆H₄) synthetisiert werden (Schema 34). Dazu müssen zunächst reaktive Lanthanoid(III)-Vorstufen, wie z. B. Lanthanoid(III)-benzylkomplexe synthetisiert werden, welche als Deprotonierungsagenzien dienen.

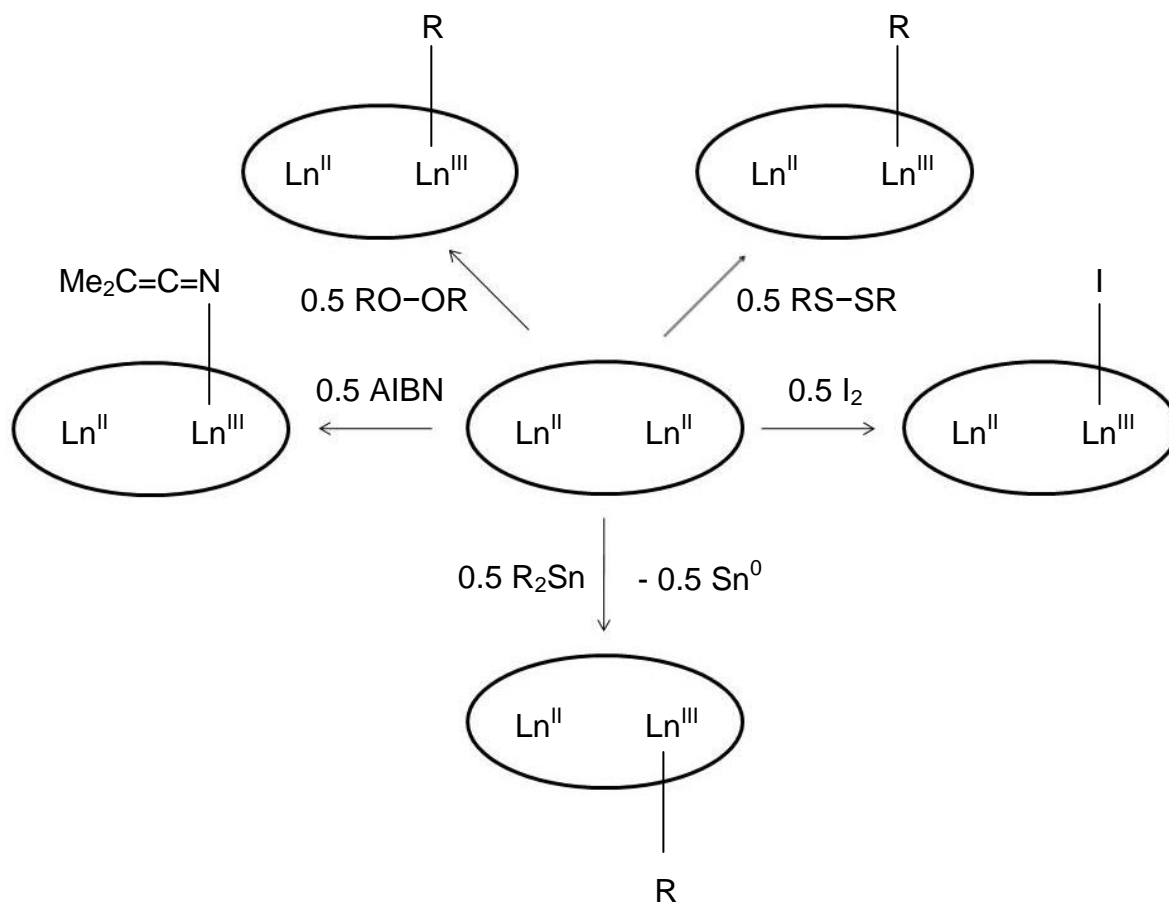


Schema 34: Mögliche Synthese benzylicher Ln(III)-Komplexe und anschließender Darstellung von Ln(III)-Halb-Sandwich-Komplexen.

2.4 Verbindungen mit gemischter Valenz

Es sollen divalente, bimetallische Komplexe synthetisiert werden, welche darauf folgend, analog Schema 35, selektiv oxidiert werden sollen. Die resultierenden

gemischt valenten Verbindungen sollen in der katalytischen Polymerisation von Olefinen untersucht werden.



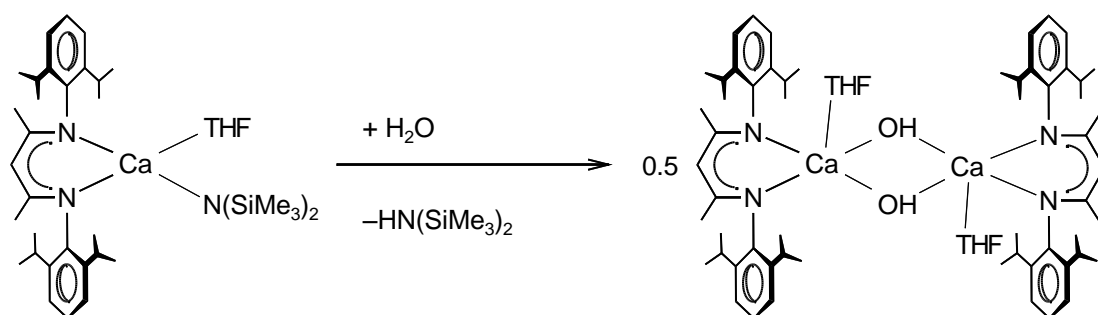
Schema 35: Mögliche selektive Oxidationswege bimetallischer Ln^{II} -Komplexe.

3 Stabilisierung kleiner Funktionalitäten in der Calciumchemie

3.1 Ergebnisse und Diskussion

3.1.1 (DIPP-nacnac)CaOH·(THF)

Erste Versuche (DIPP-nacnac)CaOH·THF durch Diffusion von Wasser in eine Lösung von (DIPP-nacnac)CaN(SiMe₃)₂·THF in Hexan darzustellen, resultierten in vollständiger Hydrolyse der Amid- als auch der β -Diketiminat-Liganden und ergaben einen feinen Niederschlag von CaO. Langsame Diffusion von Wasser durch eine Schicht Hexan ergab jedoch nach 2-4 Tagen reproduzierbar (DIPP-nacnac)CaOH·THF in Form von großen, farblosen Kristallen in einer Ausbeute von 44 % (Schema 36, Abbildung 17). Alternativ kann der Ca–OH-Komplex aus (DIPP-nacnac)CaN(SiMe₃)₂·THF, durch stöchiometrische Reaktion mit Wasser, bei –40 °C in THF, dargestellt werden. Das Rohprodukt (89%) kann durch Kristallisation aus Toluol weiter aufgereinigt werden.



Schema 36: Darstellung von (DIPP-nacnac)CaOH·THF.

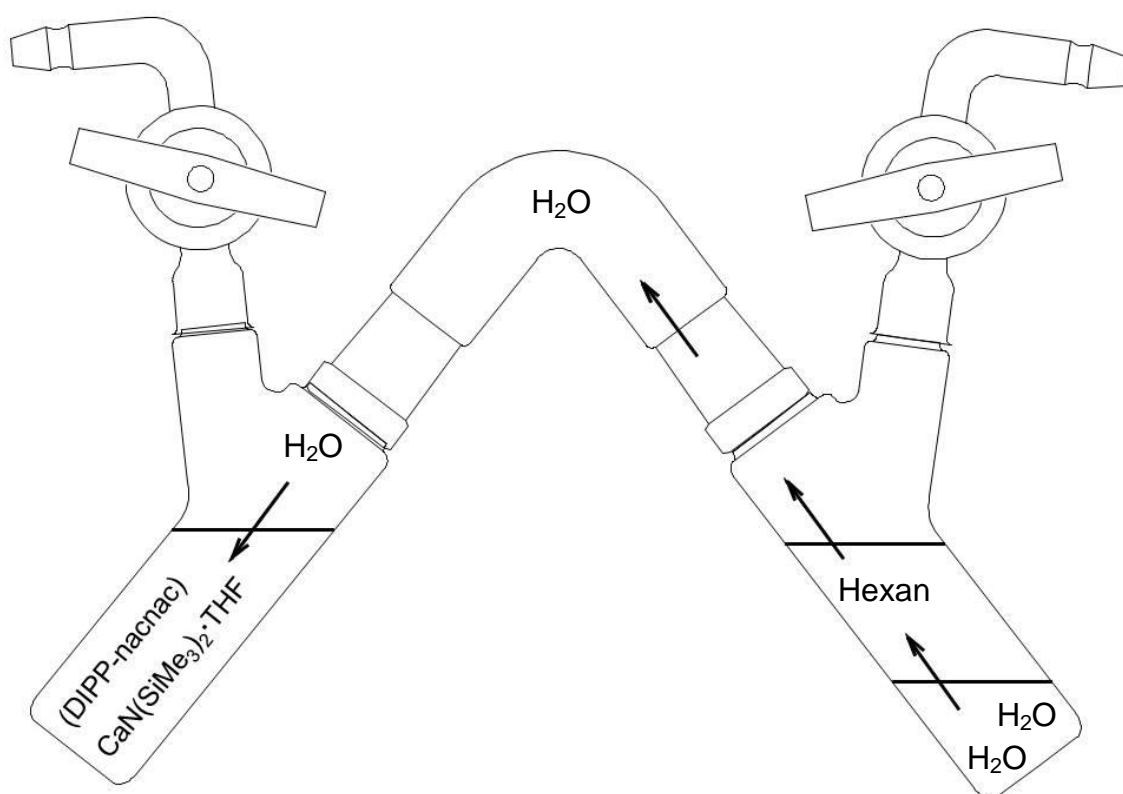


Abbildung 17: Langsame Diffusion von Wasser durch eine Schicht Hexan.

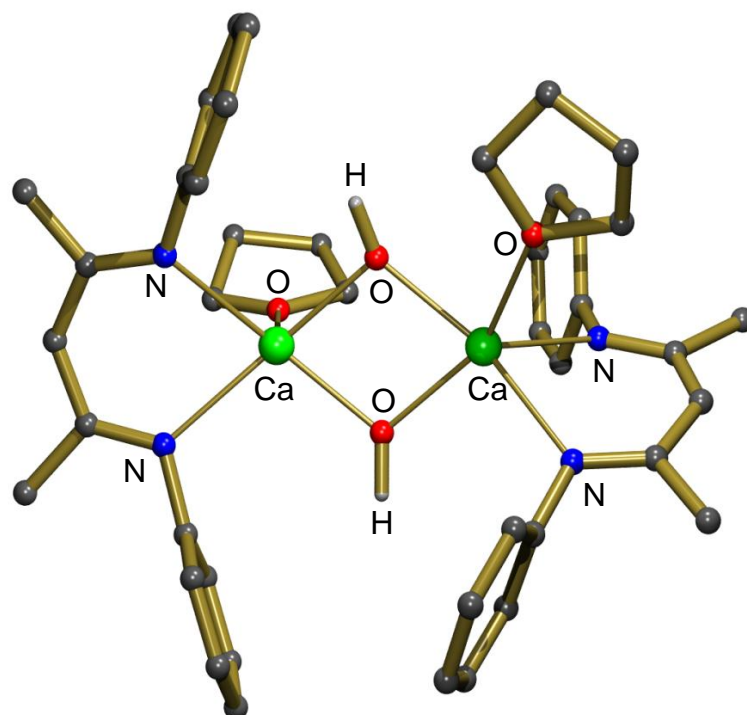


Abbildung 18: Kristallstruktur von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaOH}\cdot\text{THF}]_2$ (aus Hexan). Alle *i*Pr-Gruppen und Wasserstoffatome, außer dieser der Hydroxid-Funktionen, sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5 (Seite 59) angegeben.

Die aus Hexan erhaltenen Kristalle des Ca–OH-Komplexes sind isomorph zu dem analogen Ca–H-Komplex. Die Zellparameter zeigen eine gute Übereinstimmung:

	(DIPP-nacnac)CaOH·THF	(DIPP-nacnac)CaH·THF
a [Å]	47.980(2)	48.190(5)
b [Å]	12.5912(4)	12.595(1)
c [Å]	22.2426(8)	22.291(2)
β [°]	103.069(2)	102.850(6)
V [Å ³]	13089.2(8)	13191(2)

Tabelle 2: Zellparameter von (DIPP-nacnac)CaOH·THF und (DIPP-nacnac)CaH·THF.

Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Dimer ohne offensichtliche Symmetrie. Die Hydroxid-Funktionen verbrücken symmetrisch zwischen den Ca^{2+} -Ionen, und der Ca_2O_2 -Ring ist annähernd planar. Der durchschnittliche Ca–OH-

Bindungsabstand beträgt 2.220(2) Å und ist somit nur geringfügig länger als der Ca–H-Bindungsabstand in dem entsprechenden Calciumhydrid-Komplex (2.15(3) Å), jedoch beträchtlich länger, als der Mg–OH-Bindungsabstand in dem entsprechenden Mg-Analogon [(DIPP-nacnac)MgOH·THF]₂ (1.988(2) Å).^[150] Die durchschnittlichen Ca–N- und Ca–O(THF)-Bindungslängen sind mit 2.418(2) und 2.410(2) Å geringfügig länger, jedoch vergleichbar mit Bindungsabständen in dem entsprechenden Ca–H-Komplex (2.386(1) bzw. 2.373(1) Å). Der Austausch von H[−] durch OH[−] resultiert offensichtlich in einer leichten Ausdehnung des Ligandenkäfigs um die Ca²⁺-Ionen. Obwohl die Koordinationsgeometrie um die kristallographisch nicht äquivalenten Ca-Zentren unterschiedlich ist, sind beide von verzerrter, quadratisch pyramidalen Natur (Abbildung 19). Für Ca1 wird die quadratische Grundfläche durch die Sauerstoffatome der Hydroxidfunktionen (O1 und O2), das Sauerstoffatom des koordinierten Tetrahydrofurans (O3) und einem Stickstoffatom des chelatisierenden DIPP-nacnac-Liganden (N2) gebildet. Für Ca2 wird die quadratische Grundfläche allerdings durch die Sauerstoffatome der Hydroxidfunktionen (O1 und O2) und beiden Stickstoffatomen des chelatisierenden DIPP-nacnac-Liganden (N3 und N4) gebildet.

Die Kristallstruktur des Toluol-Solvats, (DIPP-nacnac)CaOH·THF·(toluol), ist geringfügig unterschiedlich zur Kristallstruktur ohne Toluol. Die Einheitszelle besteht aus einem zentrosymmetrischen Calciumhydroxid-Dimer, in welchem die Hydroxid-Funktionen symmetrisch zwischen den Ca²⁺-Ionen verbrücken. Aufgrund dieser Symmetrie ist der Ca₂O₂-Ring vollkommen planar (Abbildung 19). Die Bindungsabstände zum Calcium sind in den zwei verschiedenen Kristallstrukturen innerhalb der Standardabweichung äquivalent. Die Koordinationsgeometrie um das Calciumzentrum ist eine verzerrte, quadratische Pyramide mit den Hydroxid-Sauerstoffatomen (O1 und O1') und zwei Stickstoffatomen des chelatisierenden DIPP-nacnac-Liganden (N1 und N2) in der Grundfläche. Der einzige Unterschied zwischen den beiden Kristallstrukturen ist die Orientierung der DIPP-nacnac-Liganden zueinander. Daraus lässt sich schließen, daß das Gerüst um den Ca₂(OH)₂-Kern in Bezug auf Rotation um das Calciumzentrum ziemlich flexibel ist. Folglich resultiert ein Austausch der apikalen und basalen Positionen in der quadratisch pyramidalen Koordinationsgeometrie.

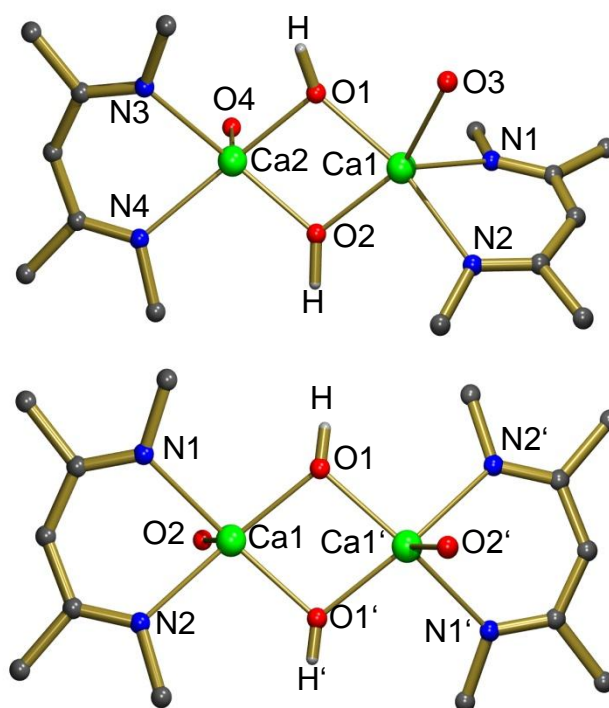
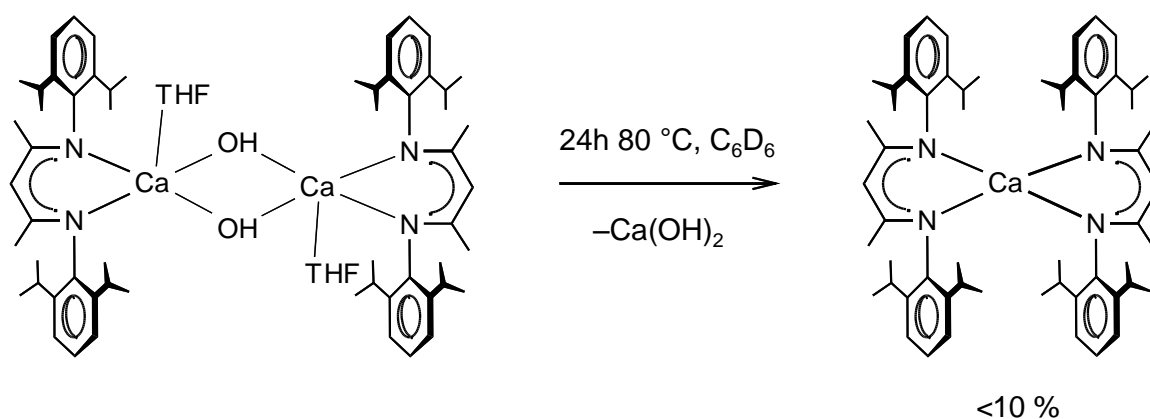


Abbildung 19: Koordinationsgeometrie um das Ca^{2+} -Ion für die zwei verschiedenen Strukturen von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaOH}\cdot\text{THF}]_2$ (zur besseren Übersicht sind nur Strukturausschnitte dargestellt). Oben: $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaOH}\cdot\text{THF}]_2$; Unten: $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaOH}\cdot\text{THF}]_2\cdot(\text{toluol})$. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5 (Seite 59) angegeben.

Der Ca–OH-Komplex ist gut in Benzol löslich und äußerst stabil gegenüber Ligandenaustausch. Erhitzen einer benzolischen Lösung für 24 Std. unter Rückfluss ergab nur wenig Zersetzung (<10%) zu $(\text{DIPP-nacnac})_2\text{Ca}$ und unlöslichem $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



Das ^1H -NMR Signal der Hydroxid-Funktion (-0.78 ppm) liegt bei beträchtlich höherem Feld als dieses vergleichbarer Hydroxide der späten Hauptgruppenmetalle bzw. das Hydroxidsignal von $\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}(\text{OH})^{[151]}$ (Tabelle 3). Dies indiziert eine erheb-

liche negative Ladung auf der OH-Funktion und ist im Einklang mit der hohen ionischen Natur der Ca–OH-Bindung. Stufenweise Zugabe von THF bzw. Lösen in reinem THF führte zu keinen großen Verschiebungen im ^1H -NMR Spektrum, woraus man schließen kann, daß die dimere Struktur des Calciumhydroxid-Komplexes auch unter polaren Bedingungen beibehalten wird.

Verbindung	Verschiebung δ [ppm]
$\text{Cp}_2^*\text{ZrMe}(\text{OH})^{[151]}$	4.20
$(\text{DIPP-nacnac})\text{Ge}(\text{OH})^{[152]}$	1.54
$(\text{DIPP-nacnac})\text{AlMe}(\text{OH})^{[153]}$	0.53
$(\text{DIPP-nacnac})\text{Al}(\text{OH})_2^{[154,155]}$	0.22
$(\text{DIPP-nacnac})\text{GaMe}(\text{OH})^{[156]}$	0.08
$(\text{DIPP-nacnac})\text{Ga}(\text{OH})_2^{[157]}$	-0.27
$[(\text{DIPP-nacnac})\text{Ca}(\text{OH})]_2$	-0.78

Tabelle 3: ^1H -NMR Verschiebung der OH-Funktion in verschiedenen Metallhydroxid-Komplexen.

Das IR-Spektrum von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaOH}\cdot\text{THF}$ (Abbildung 20) zeigt eine scharfe Absorption bei 3697 cm^{-1} , welche der OH-Streckschwingung zugewiesen wird. Eine viel kleinere Absorption bei 3646 cm^{-1} entspricht der OH-Streckschwingung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und ist wahrscheinlich das Ergebnis partieller Hydrolyse.

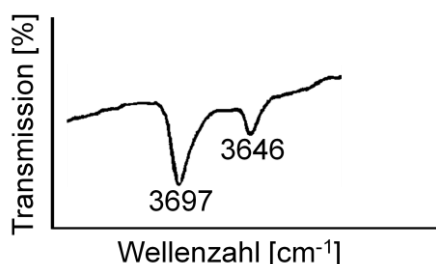


Abbildung 20: IR-Spektrum von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaOH}\cdot\text{THF}$.

Die gute Löslichkeit von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaOH}\cdot\text{THF}$ in organischen Lösungsmitteln ermöglicht weitere Reaktivitätsstudien in apolaren Lösungsmitteln. Die erst

kürzlich berichteten Synthesen von Clusterverbindungen, welche eine formale CaO-Einheit enthalten (Abbildung 21),^[158,159] ergab die Fragestellung, ob eine weitere Deprotonierung der OH-Funktionalität im (DIPP-nacnac)CaOH·THF möglich ist. Erhitzen einer benzolischen Lösung des Ca-OH-Komplexes mit dem entsprechenden Ca-H-Komplex (über Nacht bei 85 °C) führte nicht zur Bildung von (DIPP-nacnac)Ca-O-Ca(DIPP-nacnac) und H₂ (Schema 37). Das ¹H-NMR Spektrum der Reaktionsmischung zeigte nur Signale für die Ausgangssubstanzen. Nicht einmal Austausch von Hydrid-/Hydroxidationen, was zur Bildung von Hydrid-/Hydroxid-Dimeren führen würde, wurde beobachtet. Dieses unterstreicht die beträchtliche Stabilität der dimeren Einheiten sogar bei höheren Temperaturen. Eine zweite Deprotonierung der OH-Funktion konnte bei Raumtemperatur selbst mit *n*-Butyllithium nicht erreicht werden. Erst Erhitzen auf 75°C führte zu sukzessiver Reaktion, bei welcher sich das entstehende Produkt zu (DIPP-nacnac)₂Ca und vermutlich Li₂O sowie CaO zersetzte (Schema 38).

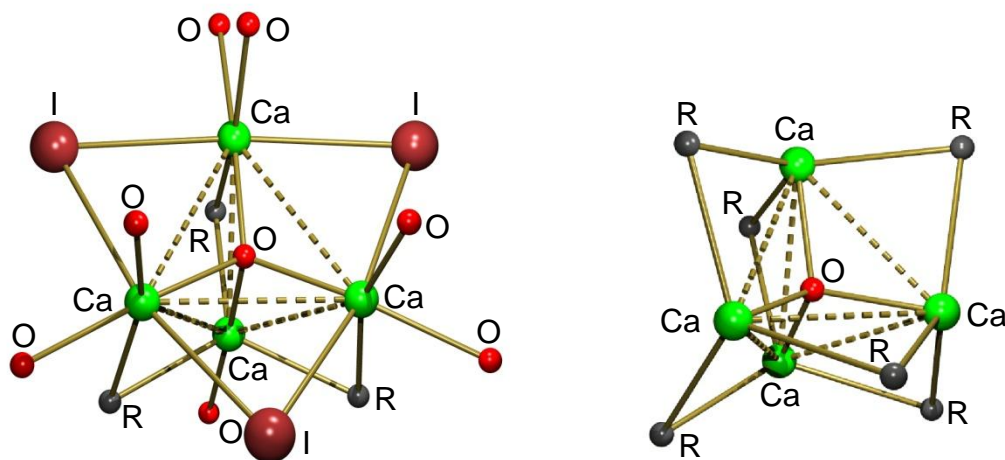
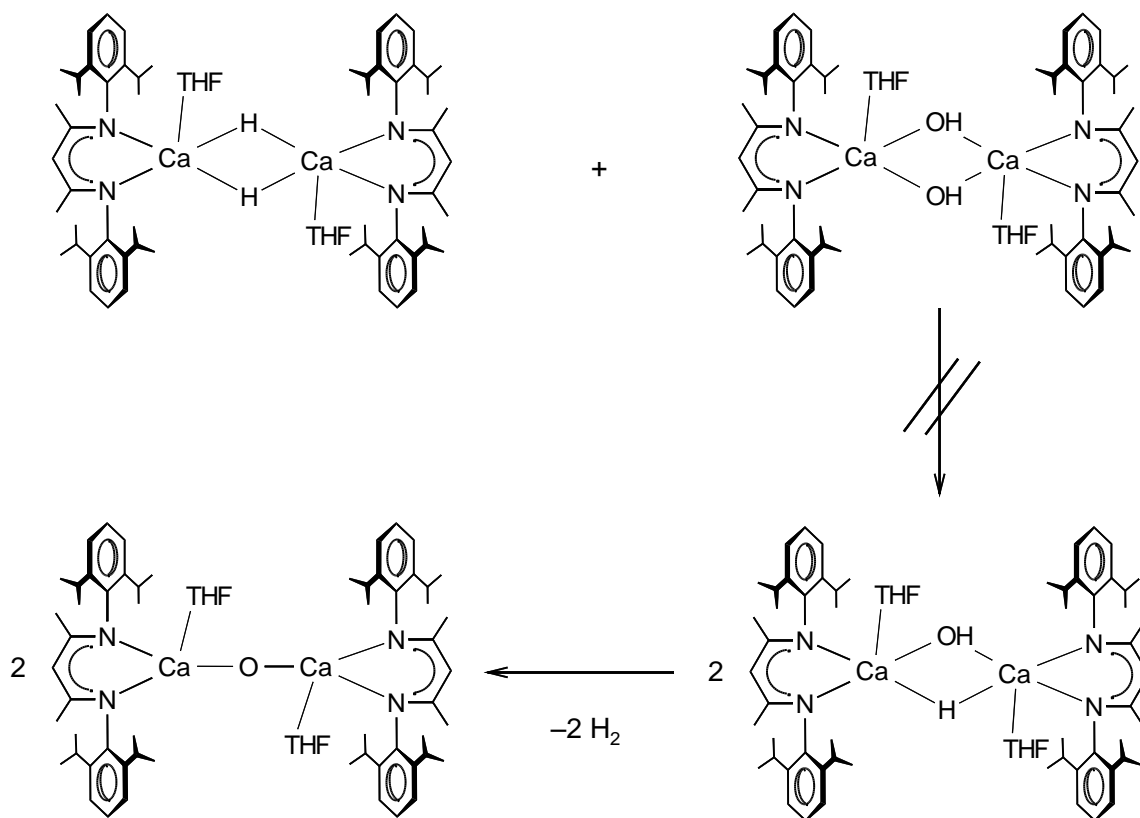
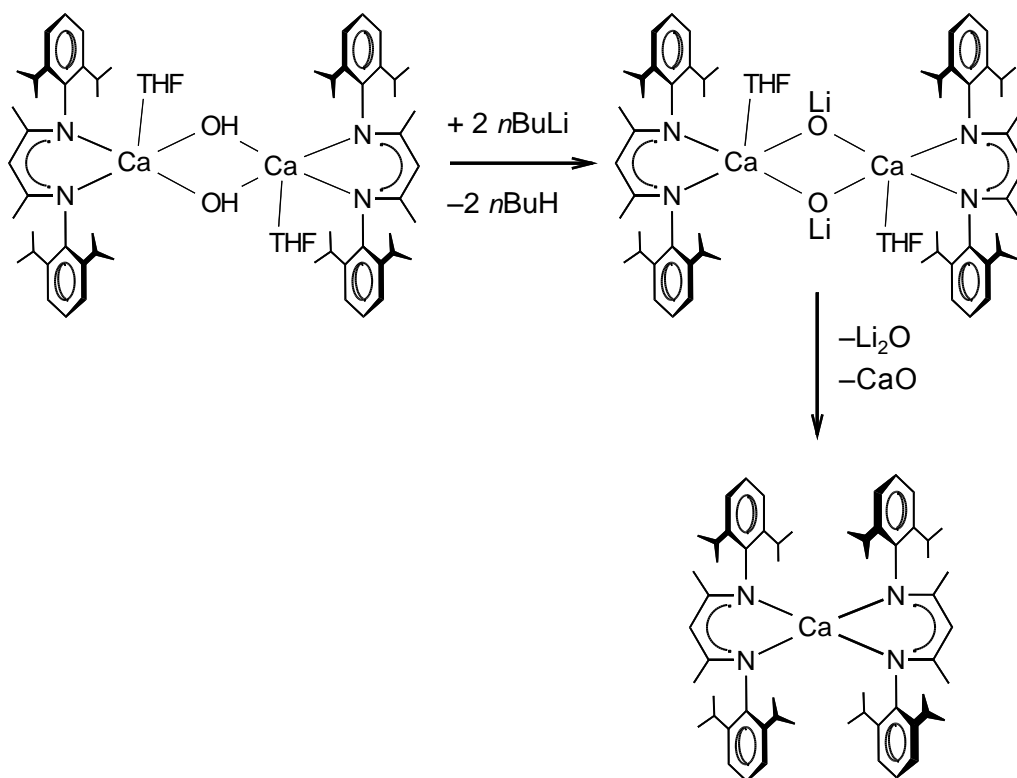


Abbildung 21: Clusterverbindungen mit formaler Ca₄O-Einheit, links: R = C₆H₅,^[158] rechts: R = (MeO)₂C₆H₃.^[159]



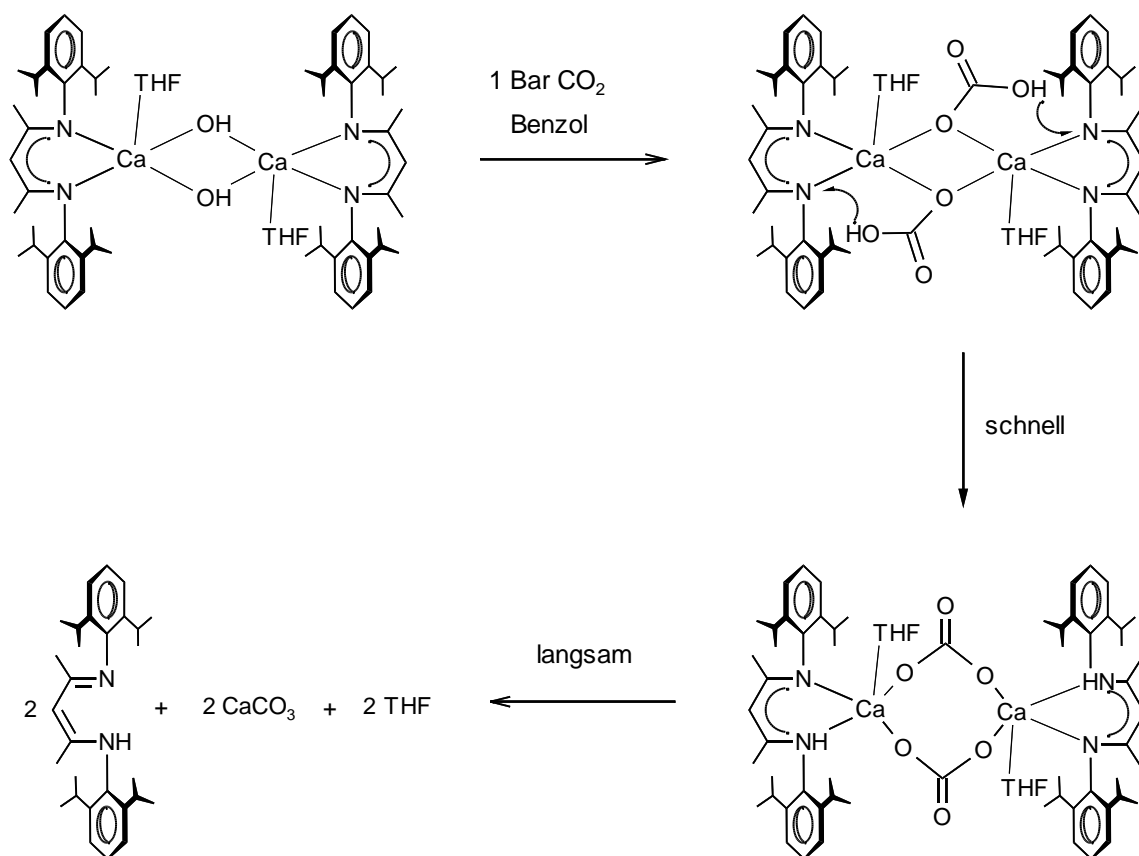
Schema 37: Reaktion von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaOH}\cdot\text{THF}$ mit $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}\cdot\text{THF}$.



Schema 38: Reaktion von (DIPP-nacnac)CaOH·THF mit *n*-Butyllithium.

Von fundamentalem Interesse ist der Vergleich der Reaktivität des gut definierten Calciumhydroxid-Komplexes, (DIPP-nacnac)CaOH·THF, mit der Reaktivität der Carboanhydrase oder anderen bekannten Zinkhydroxid-Komplexen. Das Enzym Carboanhydrase „-(His)₃ZnOH“ reagiert mit CO₂ zu (His)₃Zn(HCO₃); diese Reaktion ist reversibel und von signifikanter Bedeutung in lebenden Organismen.^[160-162] Eine ähnliche Reaktion erfolgt auch für Ca(OH)₂, welches als CO₂-Fänger fungiert.^[163] Die Reaktion einer benzolischen Lösung von (DIPP-nacnac)CaOH·THF mit 1 Bar trockenem CO₂ führte zu unmittelbarem Verschwinden des OH-Signals im ¹H-NMR Spektrum. Das gleichzeitige Auftreten eines Singulets im tiefen Feld (+12.47 ppm) und die Verschiebungen der verbleibenden Signale lassen auf die Bildung von DIPP-nacnac-H schließen. Die resultierende gelbe Lösung wurde über einen Zeitraum von einer Stunde immer viskoser, bis schließlich ein transparentes Gel entstand. Nach wenigen Stunden schied sich aus dieser Lösung ein weißer Niederschlag ab, welcher als amorphes Calciumcarbonat identifiziert wurde. Diese Beobachtungen können anhand der Reaktionssequenz in Schema 39 erklärt werden. Nukleophiler Angriff der

Hydroxid-Funktion am CO_2 führt zur Bildung einer $\text{Ca}(\text{HCO}_3)$ -Funktionalität. Protonierung der DIPP-nacnac-Liganden durch das relativ acide HCO_3^- -Ion ($\text{pK}_a = 10.3$)^[164] ergibt ein molekulares Calciumcarbonat. Die schwache Bindung zwischen dem neutralen DIPP-nacnac-H-Ligand und den Ca^{2+} -Ionen führt zur Dissoziation des Komplexes und Wachstum von größeren Calciumcarbonat-Einheiten, welche sich letztendlich als $(\text{CaCO}_3)_\infty$ abscheiden. Im Gegensatz zu der Reaktion von Zinkhydroxid mit CO_2 , reagiert der Ca-OH-Komplex irreversibel mit dem Substrat. Entfernung des gesamten Lösungsmittels und CO_2 im anfänglichen Zeitraum der Reaktion ergab keine reversible Reaktion zum $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaOH}\cdot\text{THF}$. Dieses ist auf die schnelle, irreversible Protonierung der DIPP-nacnac-Liganden zurückzuführen.



Schema 39: Reaktion von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaOH}\cdot\text{THF}$ mit 1 Bar CO_2 .

Die Bildung von CaCO_3 aus benzolischer Lösung könnte potentielle Anwendung in der Dip-Coating Technologie finden. Anfängliche Experimente haben gezeigt, daß Objekte durch Eintauchen in eine Lösung von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaOH}\cdot\text{THF}$ in Benzol,

welche mit CO₂ behandelt wurde, mit amorphem Calciumcarbonat beschichtet werden können (Abbildung 22).

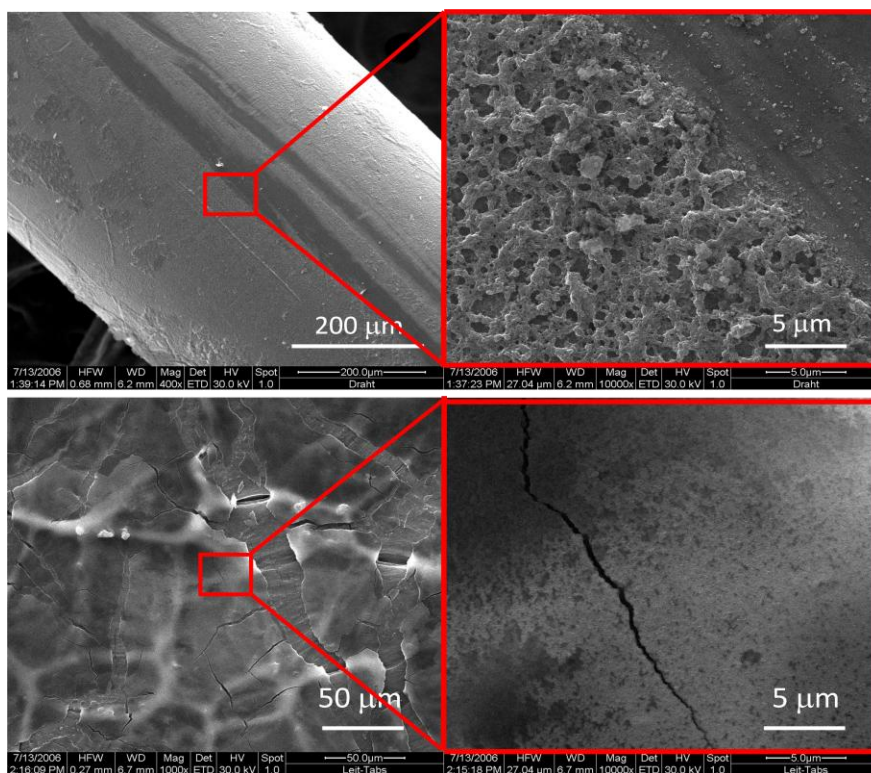
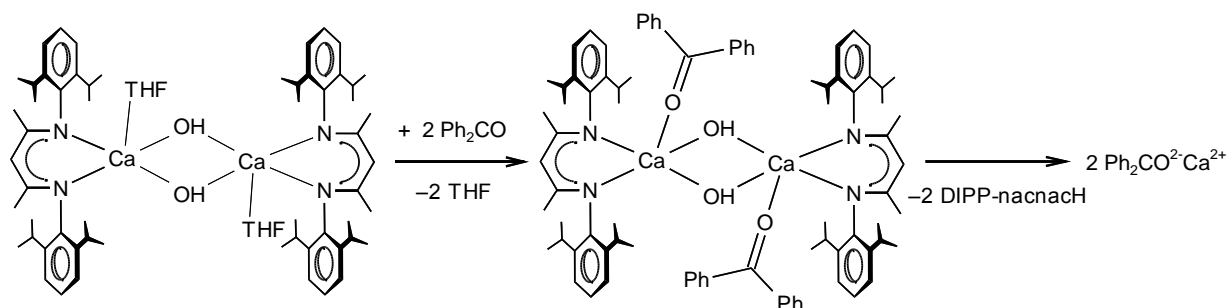


Abbildung 22: Raster-Elektronen-Mikroskopie eines Calciumcarbonat-Films. Oben: Dip-Coating eines Metalldrahts. Die Vergrößerung des zentralen Ausschnitts (oben rechts) zeigt eine poröse, amorphe CaCO₃-Schicht auf teilweise unbedecktem Metall; Unten: Dip-Coating einer Kohlenstoff-Folie.

Die Reaktivität von (DIPP-nacnac)CaOH·THF mit anderen Carbonyl-Funktionalitäten wurde anhand der Reaktion mit Benzophenon weiter untersucht (Schema 40). Dieses könnte möglicherweise zur Bildung von $\text{Ph}_2\text{CO}^{2-}\text{Ca}^{2+}$, dem Salz des instabilen *gem*-Diols $\text{Ph}_2\text{C}(\text{OH})_2$, führen. Reaktion einer farblosen, benzolischen Lösung des Ca-OH-Komplexes mit einem Äquivalent Benzophenon resultierte unmittelbar in einer Farbänderung der Lösung zu rot. Nach sehr kurzer Zeit bildeten sich bereits orange-rote Kristalle. Die Kristallstrukturanalyse (Abbildung 23) offenbart ein zentrosymmetrisches Calciumhydroxid-Dimer mit zwei koordinierten Benzophenon Molekülen:



Schema 40: Reaktion von (DIPP-nacnac)CaOH·THF mit Benzophenon.

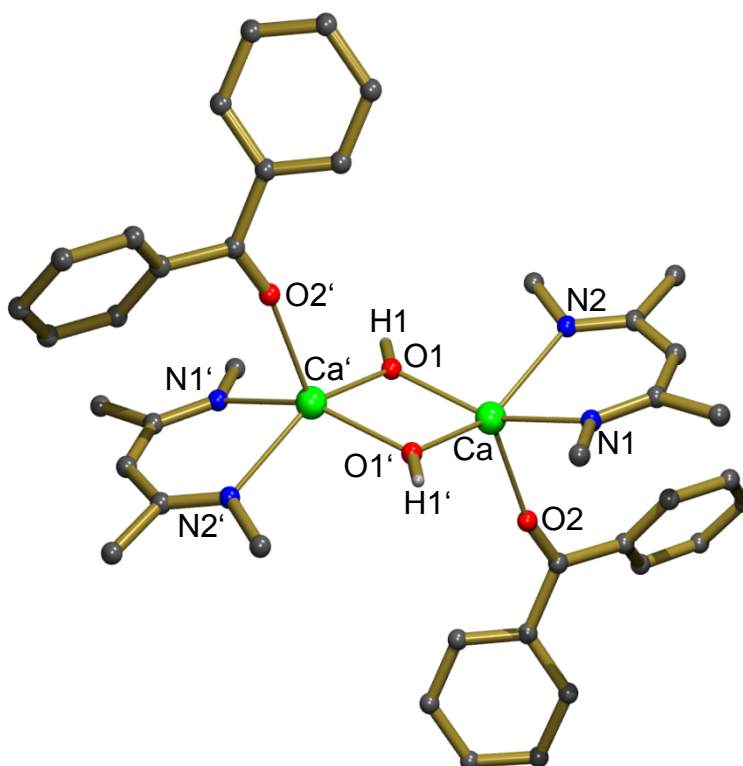


Abbildung 23: Kristallstruktur von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaOH} \cdot (\text{Ph}_2\text{CO})]_2$. Alle *i*Pr-Gruppen und Wasserstoffatome, außer dieser der Hydroxid-Funktionen, sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5 (Seite 59) angegeben.

Wie im $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaOH} \cdot (\text{THF})]_2$ ist die Koordinationsgeometrie um die Ca^{2+} -Ionen quadratisch pyramidal. Im Falle des Benzophenonaddukts befinden sich die Benzophenon-Liganden in apikaler Position. Der Austausch von THF durch Benzophenon resultiert in einer geringfügigen Verlängerung der Ca–O- und Ca–N-Bindungen (Mittelwerte des Benzophenonaddukts: 2.2329(7) bzw. 2.4436(7) Å). Der Abstand zwischen den Hydroxid-Sauerstoffatomen und dem Carbonyl-Kohlenstoff ist als eher lang anzusehen (5.017(2) Å). Obwohl Salze des *gem*-Diols in Metall-

komplexen eingefangen wurden,^[165] ist das erwartete Dianion $\text{Ph}_2\text{CO}_2^{2-}$ nicht entstanden (auch nicht bei erhöhter Temperatur).

Die orange-roten Kristalle von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaOH}\cdot\text{Ph}_2\text{CO}$ sind unlöslich in aromatischen Lösungsmitteln. In THF lösen sie sich unter der Bildung von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaOH}\cdot\text{THF}$ und Benzophenon. Die Herkunft der rötlichen Farbe durch Koordination des Benzophenons ist nicht ganz klar, jedoch möglicherweise auf Charge-Transfer des Hydroxid- oder β -Diketiminat-Liganden auf Benzophenon zurückzuführen. In der Literatur ist beispielsweise ein orangener $\text{Br}_3\text{Al}\cdots\text{O}=\text{CPh}_2$ Komplex beschrieben.^[166] Ein ausgiebiger Ketylcharakter wie in dem intensiv blauen Calcium-Ketyl-Komplex $\text{Ca}^{2+}(\text{Ph}_2\text{CO}^{\cdot-})_2$ ^[167] wird jedoch ausgeschlossen. Die C–O-Bindungslänge von 1.234(1) Å im koordinierten Benzophenon-Liganden ist mit der Bindungslänge im freien Benzophenon gut vergleichbar (1.23(1) Å),^[168] jedoch nicht mit der in dem Calcium-Ketyl-Komplex (1.31(1) Å).^[167] Auch die Frequenz der C=O Streckschwingung des Benzophenonaddukts (1667 cm^{-1}) ist vergleichbar mit dieser im freien Benzophenon (1656 cm^{-1}).

3.1.2 $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\cdot(\text{NH}_3)_2$ und $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\cdot(\text{THF})$

Amid-Liganden sind in der Calciumchemie üblicherweise sterisch anspruchsvoll um die Koordinationssphäre des relativ großen Ca^{2+} -Ions abzusättigen (Abbildung 24).^[169,170] Während der einfachste Amid-Ligand NH_2^- eine verstärkte Rolle in der Komplexchemie der späten Hauptgruppenmetalle spielt,^[155,157,171,172] sind Komplexe der frühen Hauptgruppenmetalle nur als Polymere Salze $[\text{M}(\text{NH}_2)_x]_\infty$

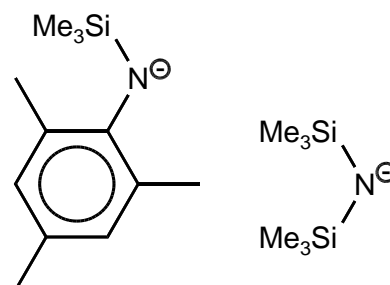
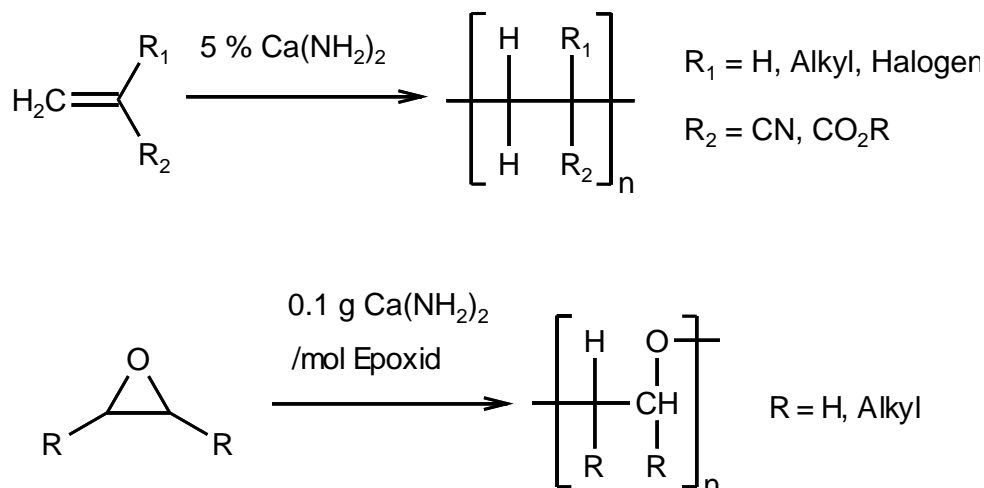


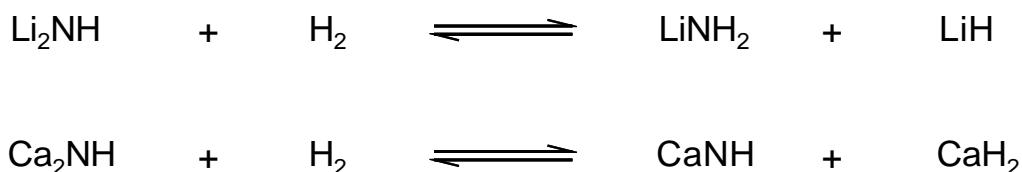
Abbildung 24: Sterisch anspruchsvolle Amid-Liganden in der Ca-Chemie.

bekannt. Das Calciumamid $[\text{Ca}(\text{NH}_2)_2]_\infty$ wurde in verschiedenen katalytischen Polymerisationsreaktionen, wie der Polymerisation verschiedener α , β -ungesättigter Monomere bzw. der Polymerisation von Epoxiden, verwendet.^[173,174]



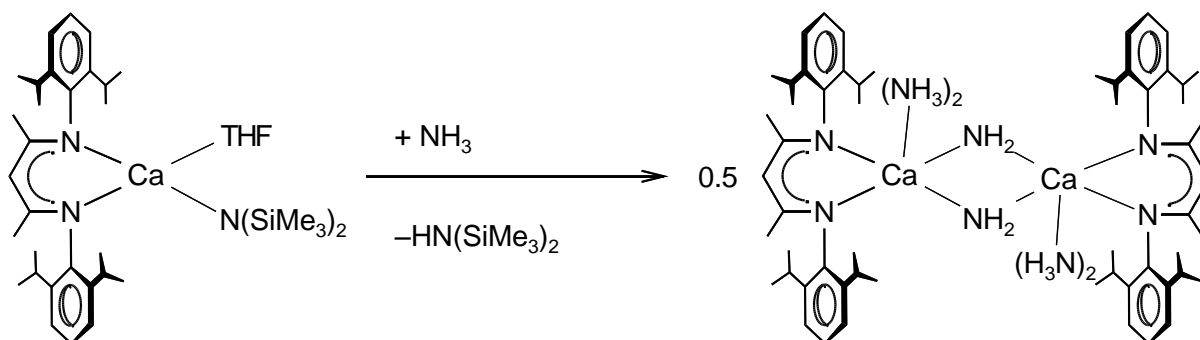
Schema 41: Verwendung von $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ in der Polymerisation von α , β -ungesättigten Monomeren (oben) bzw. in der Polymerisation von Epoxiden (unten).

Das aus dem Calciumamid gebildete Zersetzungsprodukt CaNH erfährt wie auch das Lithiumimid Li_2NH Interesse in der Wasserstoffspeicherung:^[175,176]



Schema 42: Verwendung von Li_2NH bzw. Ca_2NH als Wasserstoffspeicher.

Der molekulare Komplex $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2$ wurde durch Einleiten von NH_3 in eine Lösung von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{THF}$ in Hexan dargestellt (Schema 43). Das Produkt fällt in nahezu quantitativer Ausbeute als hell-gelber Niederschlag aus. Umkristallisation aus heißem Hexan ergab die analytisch reine Verbindung in Form von hell-gelben, kristallinen Plättchen.



Schema 43: Darstellung von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2 \cdot (\text{NH}_3)_2$.

Die Kristallstruktur (Abbildung 25) zeigt einen dimeren Komplex mit terminalen DIPP-nacnac-Liganden und symmetrisch verbrückenden NH_2^- -Ionen. Zwei zusätzliche NH_3 -Liganden vervollständigen die verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre der Ca^{2+} -Ionen.

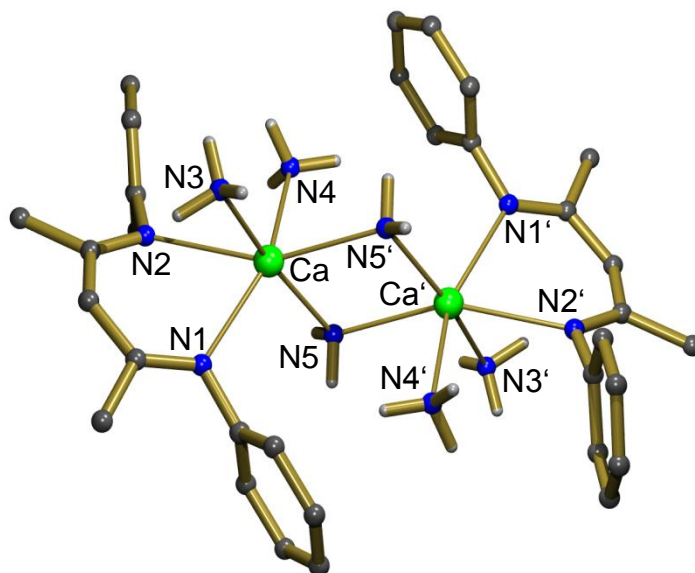


Abbildung 25: Kristallstruktur von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2 \cdot (\text{NH}_3)_2]_2$. Alle *i*Pr-Gruppen und Wasserstoffatome (außer dieser der NH_2^- und NH_3 Gruppen) sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5 (Seite 59) angegeben.

Alle Ca–N-Abstände sind als eher lang anzusehen. So sind die Ca–N-Abstände zu den DIPP-nacnac-Liganden (Mittelwert: 2.5257(9) Å) viel länger als die im sterisch überfrachteten $(\text{DIPP-nacnac})_2\text{Ca}$ (Mittelwert: 2.379(9) Å)^[24] und ebenfalls länger, als in den Komplexen $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH} \cdot \text{THF}$, $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaOH} \cdot \text{THF}$ und $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaF} \cdot \text{THF}$ (Bereich: 2.372(2) – 2.426(2) Å). Gleichmaßen ist der durchschnittliche Ca– NH_3 -Bindungsabstand von 2.572(1) Å signifikant länger als der im $(\text{Me}_4\text{HCp})_2\text{Ca} \cdot (\text{NH}_3)_2$ (2.496(2) Å).^[177] Obwohl es keine Strukturinformationen zu weiteren Komplexen mit Ca– NH_2 -Bindungen gibt, ist die durchschnittliche Ca– NH_2 -Bindungslänge von 2.439(1) Å nur geringfügig kürzer als diese im sterisch viel anspruchsvolleren $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^-$ -Anion (2.475(6) Å), welches zwischen zwei Ca^{2+} -Ionen verbrückt.^[170] Der Diederwinkel zwischen der NH_2 -Ebene und der Ca–N5–Ca'–N5' Ebene ist mit 81.5(1)° nahe einer senkrechten Orientierung, welche eine maximale Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren des Stickstoffs und den Ca^{2+} -Ionen ermöglicht.

Das ^1H -NMR Spektrum von (DIPP-nacnac) $\text{CaNH}_2 \cdot (\text{NH}_3)_2$ in C_6D_6 , zeigt ein breites Signal für die NH_2^- - und NH_3 -Liganden bei -0.55 ppm. Dies impliziert einen schnellen Austausch von Protonen zwischen den Amin- und Amid-Liganden, was einen Übergangszustand mit einer verbrückenden NH_3 -Spezies und einem terminalen NH_2^- -Liganden beinhalten würde. In der Tat, durch Abkühlen einer toluolischen Lösung konnte Dekoaleszenz des breiten Signals zu zwei Resonanzen beobachtet werden (Abbildung 26). Das kleinere Signal bei -1.57 ppm wird auf die NH_2^- - und das größere Signal bei -0.09 ppm auf die NH_3 -Liganden zurückgeführt. Das 1:2

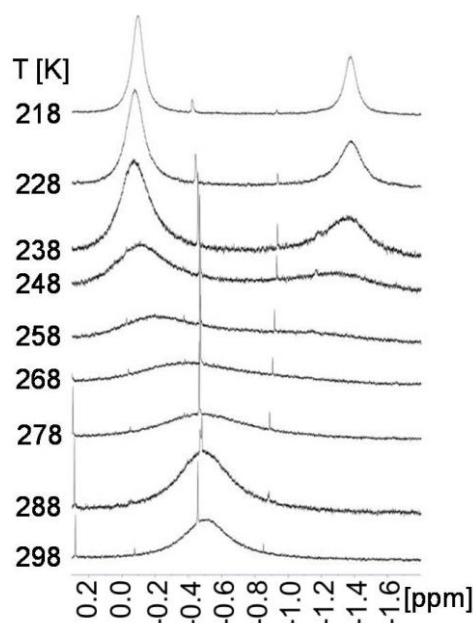


Abbildung 26: Bestimmung von T_c für (DIPP-nacnac) $\text{CaNH}_2 \cdot (\text{NH}_3)_2$.

Verhältnis der Signale lässt schließen, daß ein Teil des koordinierten NH_3 beim Lösen in Toluol entfernt wird. Eine grobe Abschätzung der Aktivierungsenergie für den Protonenaustausch kann durch folgende Näherung zu $11.3(1)$ Kcal/mol ($T_c = 258$ K) berechnet werden:

$$\Delta G^\ddagger = 4.58 \cdot T_c \left(10.32 + \log \frac{T_c}{2.22 \delta\nu} \right) \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

T_c = Koaleszenztemperatur in K, $\delta\nu$ = Verschiebungsdifferenz in Hz

Die chemische Verschiebung der NH_2^- -Funktion (-1.57 ppm) liegt bei höherem Feld als die Verschiebungen, welche in Amiden der späten Hauptgruppenmetalle beobachtet wurden (Tabelle 4). Dies ist im Einklang mit der hohen negativen Ladung auf dem NH_2^- -Liganden und unterstreicht die hohe ionische Natur der Ca-NH_2 -Bindung.

Verbindung	Verschiebung δ [ppm]
$[(\text{DIPP})(\text{SiMe}_3)\text{NGe}(\text{NH}_2)_2]_2\text{NH}^{[171]}$	0.75
$\text{Me}_3\text{GeNH}_2^{[172]}$	0.55
$(\text{DIPP-nacnac})\text{Al}(\text{NH}_2)_2^{[155]}$	-0.52
$(\text{DIPP-nacnac})\text{Ga}(\text{NH}_2)_2^{[157]}$	-0.58
$[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2 \cdot (\text{NH}_3)_2]_2$	-1.57

Tabelle 4: ^1H -NMR Verschiebung der NH_2 -Funktion in verschiedenen Metallamid-Komplexen.

Das IR-Spektrum von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2 \cdot (\text{NH}_3)_2$ (Abbildung 27) zeigt ein schwaches, verbreitertes Signal bei 3366 cm^{-1} , welches der N-H-Streckschwingung der NH_2^- - und NH_3 -Liganden zugewiesen wird. Dieser Wert ist in einem ähnlichen Bereich wie die beobachtete N-H-Schwingungsfrequenz in dem Al-NH_2 -($3396\text{--}3468\text{ cm}^{-1}$)^[155] bzw. Ge-NH_2 -Komplex ($3325\text{--}3402\text{ cm}^{-1}$).^[171]

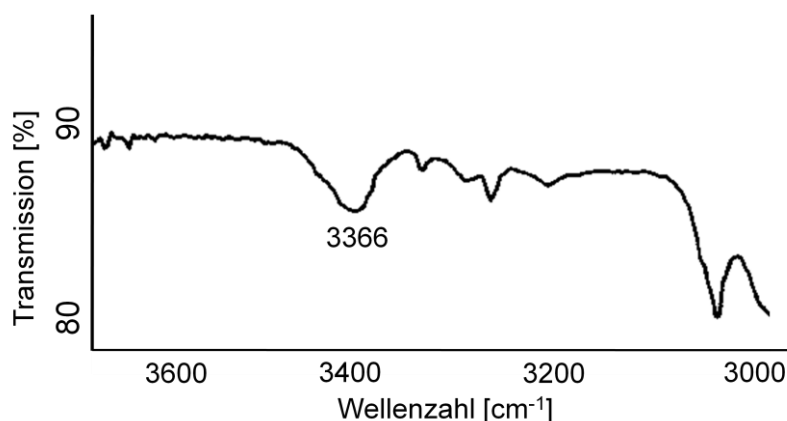
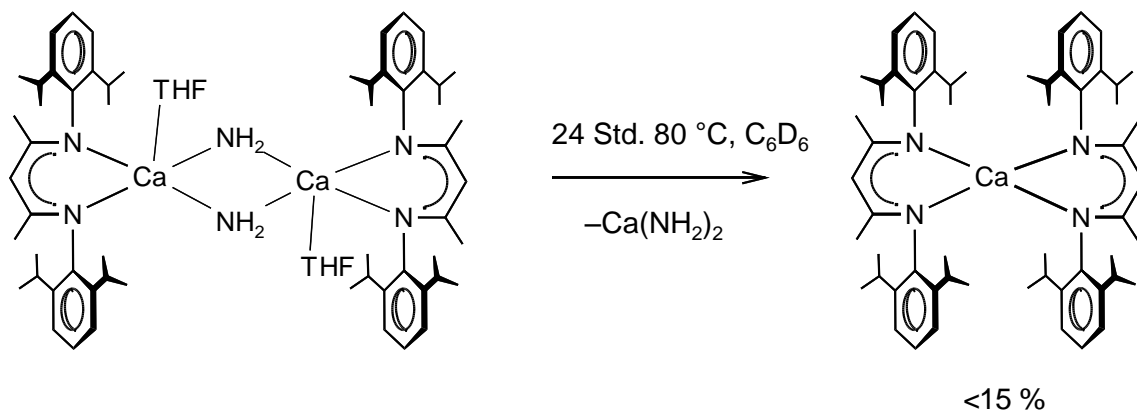


Abbildung 27: IR-Spektrum von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2 \cdot (\text{NH}_3)_2$.

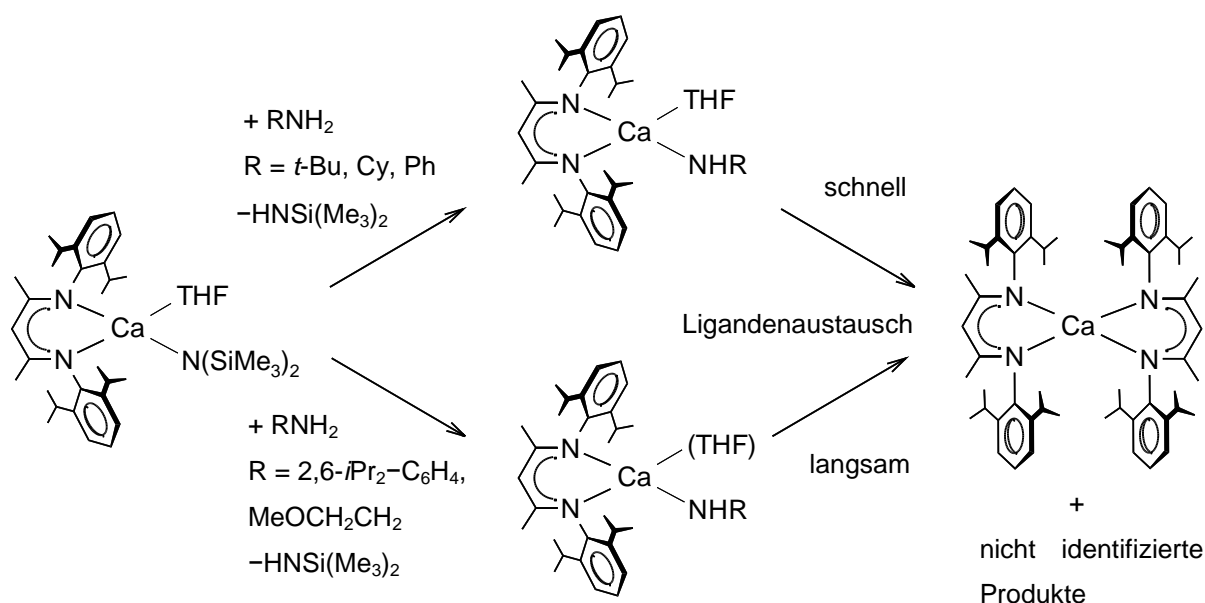
Die NH_3 -Liganden des $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2 \cdot (\text{NH}_3)_2$ können durch Lösen in THF und anschließendem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile durch THF ersetzt werden, wobei $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2 \cdot (\text{THF})$ entsteht. Das ^1H -NMR-Signal des NH_2^- (scharfes Singulett bei -1.62 ppm) befindet sich bei ähnlicher Frequenz wie im $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2 \cdot (\text{NH}_3)_2$ (-1.57 ppm). Dieses deutet darauf hin, daß auch im $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2 \cdot (\text{THF})$ die NH_2^- -Liganden zwischen den Ca^{2+} -Ionen verbrücken, und wahrscheinlich ein dimerer Komplex wie in $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH} \cdot (\text{THF})$, $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaOH} \cdot (\text{THF})$ bzw. $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaF} \cdot (\text{THF})$ vorliegt.

(DIPP-nacnac)CaNH₂·(THF) ist gegenüber Ligandenaustausch außerordentlich stabil: Refluxieren einer benzolischen Lösung ergab nur sehr wenig Zersetzung zu dem homoleptischen Komplex (DIPP-nacnac)₂Ca und Ca(NH₂)₂:



Schema 44: Zersetzung von (Dipp-nacnac)CaNH₂·(THF) zu (DIPP-nacnac)₂Ca und Ca(NH₂)₂.

Dies steht im starken Kontrast zu der Instabilität einiger ähnlicher primärer Amide im Bezug auf das Schlenk-Gleichgewicht (Schema 45).^[178] Deprotonierung der primären Amine *t*BuNH₂, CyNH₂ und PhNH₂ mit (DIPP-nacnac)CaN(SiMe₃)₂·(THF) ergab neben der Bildung von (DIPP-nacnac)₂Ca nicht identifizierbare Produkte. Stabile, heteroleptische Komplexe konnten nur durch die Reaktionen mit 2,6-*i*Pr₂-C₆H₄NH₂ bzw. MeOCH₂CH₂NH₂, wodurch entweder ein sterisch überfrachtetes Produkt oder ein durch Chelat-Effekte stabilisiertes Amid gebildet wird, erhalten werden. Aus diesem Befund wurde geschlossen, daß der sterische Anspruch und/oder die Zähigkeit des Liganden von großer Wichtigkeit für die Stabilisierung heteroleptischer β -Diketiminat-Ca-Komplexe ist.^[178]

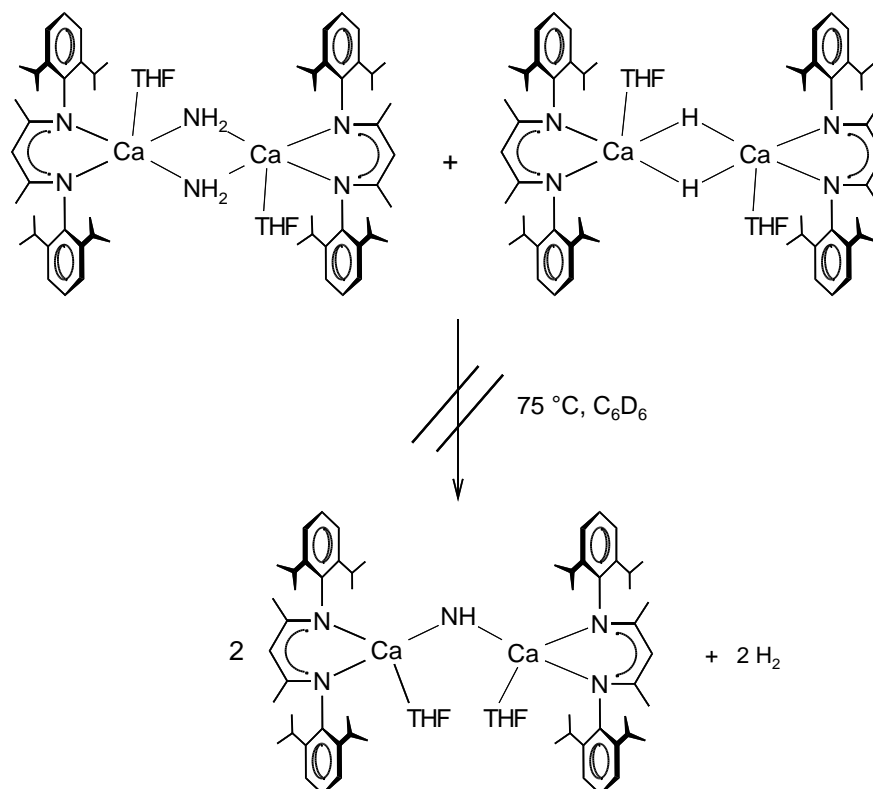


Schema 45: Reaktion von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot (\text{THF})$ mit primären Aminen.

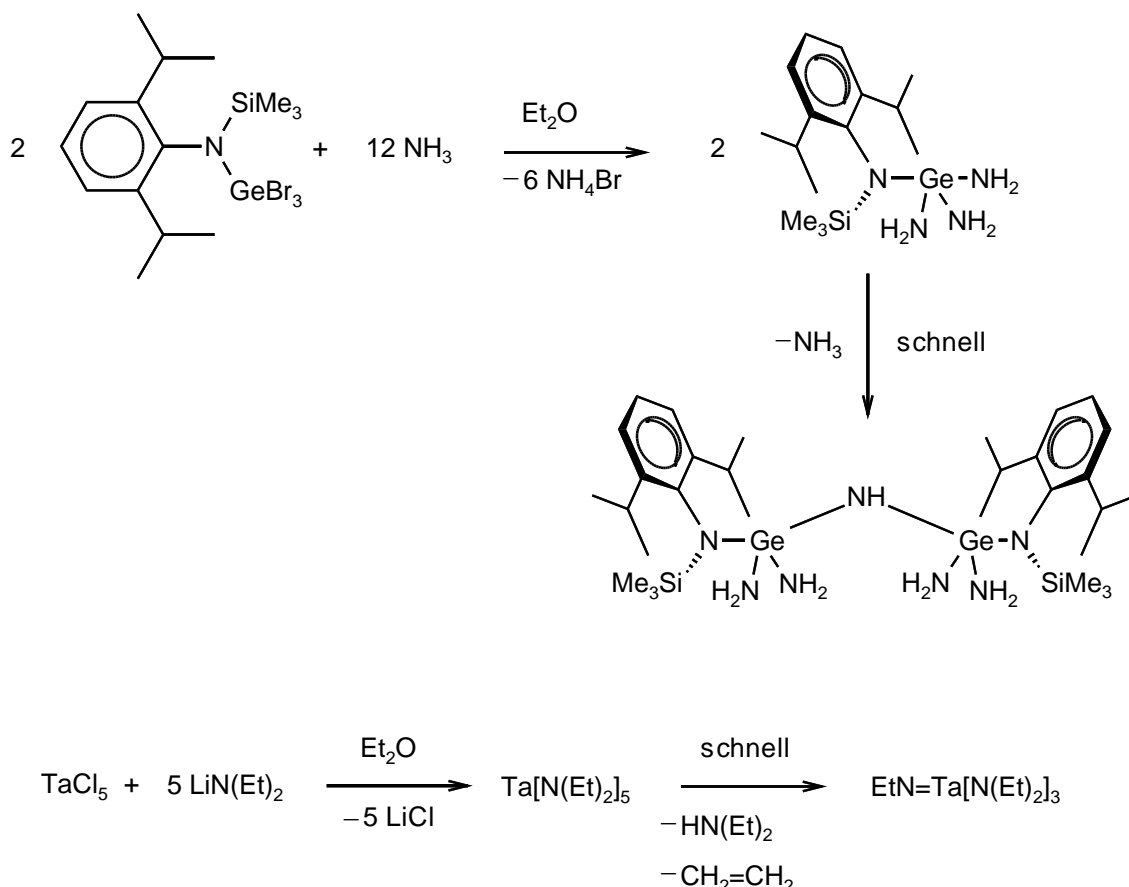
Unter Berücksichtigung der vorangegangenen Schlußfolgerung ist die außerordentliche Stabilität des $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2 \cdot (\text{THF})$ Komplexes besonders bemerkenswert. Da diese Spezies mit den eher kleinen NH_2^- -Liganden von dimerer Struktur ist (genauso wie das entsprechende Calciumhydrid, -hydroxid bzw. -fluorid), scheint die Kernigkeit dieser Komplexe ein weiterer wichtiger Faktor für die Stabilität heteroleptischer β -Diketiminat-Ca-Komplexe zu sein. Die kleinen Liganden besetzen verbrückende Positionen und agieren im Wesentlichen als Bidentat-Liganden, wodurch zwei Koordinationsstellen am Metall besetzt werden. Demzufolge wird die Stabilität, in Bezug auf Ligandenaustausch, erhöht.

Die Synthese eines Calciumkomplexes, welcher den einfachen Imidoliganden NH_2^- enthält, wurde entsprechend Schema 46 versucht. Reaktion von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2 \cdot (\text{THF})$ mit $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH} \cdot (\text{THF})$ bei 75°C gab langsamen Umsatz zu einer neuen Spezies mit einem Singulett bei -1.73 ppm. Dieses ist möglicherweise auf das NH_2^- -Ion zurückzuführen. Da diese Reaktion nicht vollständig verlief und langes Erhitzen zur Zersetzung zum homoleptischen $(\text{DIPP-nacnac})_2\text{Ca}$ führt, konnte das gewünschte Produkt nicht isoliert werden. Anscheinend ist die zweite Deprotonierung des Amin-Liganden nicht so leicht durchzuführen und erfordert drastischere Bedingungen (CaNH wurde durch Reaktion von $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ mit NaNH_2 bei 850°C über vier Tage dargestellt).^[179] Gleichmaßen war die Ca-OH -Funktionalität im $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaOH} \cdot (\text{THF})$ gegenüber einer zweiten Deprotonier-

ung resistent. Dieses steht im starken Kontrast zu den späten Hauptgruppenmetall- und den frühen Übergangsmetall-Amidkomplexen, welche sich häufig spontan zersetzen und das Imidprodukt bilden (Schema 47).



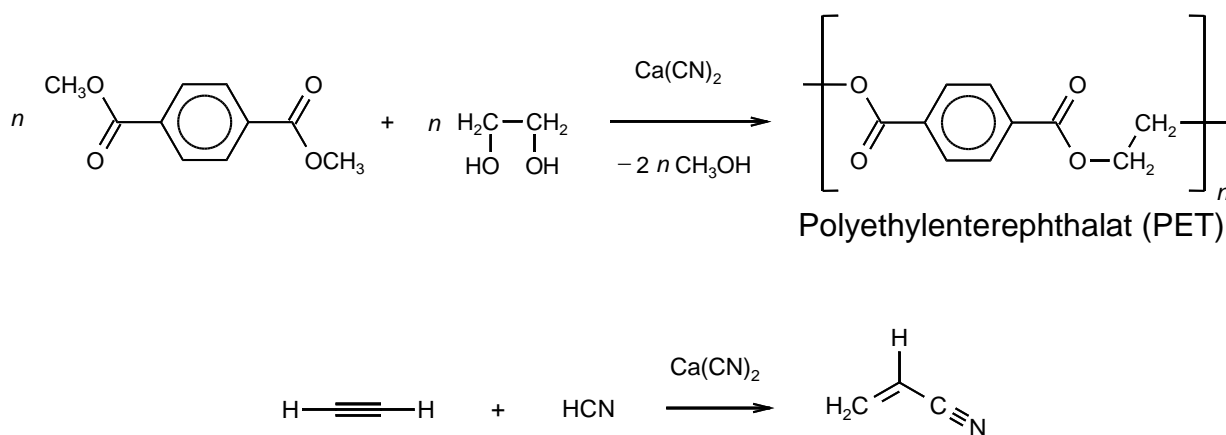
Schema 46: Darstellungsversuch eines Calciumimidokomplexes.



Schema 47: Zersetzung von Ge-NH_2 ^[171] und Ta-NR_2 ^[180] zu den entsprechenden Imido-Komplexen.

3.1.3 (DIPP-nacnac)CaCN·(THF)

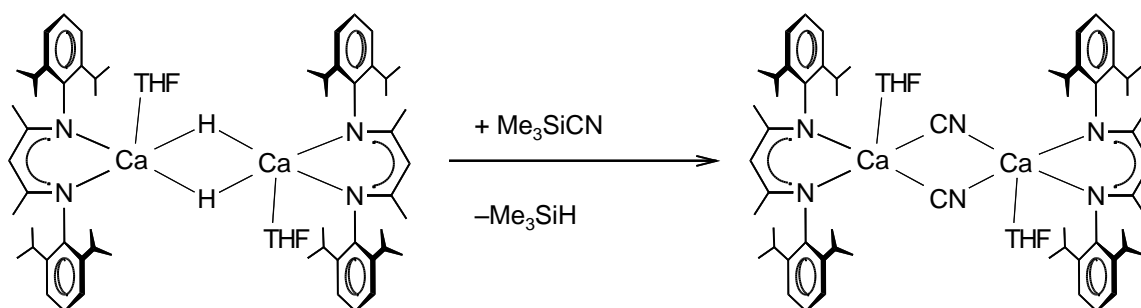
Calciumcyanid ist eine industriell wichtige Cyanidquelle für welche sogar heute noch neue synthetische Routen entwickelt werden.^[181,182] Trotz der enormen Giftigkeit von Cyaniden erfahren diese vielseitige Anwendungsmöglichkeiten, wie z. B. als Insektizid,^[183] Polymerisationskatalysator (Schema 48),^[184] in der katalytischen Vinylcyanid Produktion (Schema 48)^[185] und zum Auslaugen von Edelmetallen in Minen. Während der CN^- -Ligand in der Koordinationschemie der Übergangsmetalle gut etabliert ist,^[186] sind Cyanidkomplexe der frühen Hauptgruppenmetalle hingegen selten. Die Kristallstrukturen des dimeren Komplexes $[\text{LiCN} \cdot \text{DMF}]_2$ und des Kations $[\text{Li}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Li}]^+$, als Teil eines Cyanocuprats, sind bekannt.^[187-189] Weiterhin sind die Synthesen und IR-Spektren von $(t\text{BuO})_4\text{Be}_3(\text{CN})_2$ ^[190] und des At-Komplexes $[\text{Me}_4\text{N}^+][\text{Me}_2\text{MgCN}^-]$ ^[191] in der Literatur beschrieben. Strukturell charakterisierte Erdalkalimetallcyanid-Komplexe sind bislang nicht bekannt.



Schema 48: Beispiele zur Anwendung von $\text{Ca}(\text{CN})_2$.

Trotz des Fehlens dieser Informationen sind Komplexe von Erdalkalimetallcyaniden von besonderem theoretischen Interesse.^[192-194] Während $\text{Be}(\text{CN})_2$ als isocyanid mit einem Energieminimum für die lineare Struktur $\text{CN}-\text{Be}-\text{NC}$ berechnet wurde, ist die Energiedifferenz zwischen der Cyanid- (C-Koordination) und Isocyanid-Form (N-Koordination) beim $\text{Mg}(\text{CN})_2$ vernachlässigbar klein. Interessanterweise bevorzugen die schwereren Erdalkalimetalle Ca, Sr und Ba die side-on Koordination und können somit weder als Cyanid, noch als Isocyanid beschrieben werden.^[192]

Die Synthese eines gut definierten Calciumcyanid-Komplexes wurde zum einen durch Einleiten von HCN Gas in eine Lösung von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2\cdot\text{THF}$ in Hexan und zum anderen durch Reaktion von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2\cdot\text{THF}$ mit Me_3SiCN versucht. In beiden Fällen konnten keine sauberen Umsetzungen beobachtet und keine definierten Produkte isoliert werden. Die Reaktion von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}\cdot\text{THF}$ mit Me_3SiCN bei Raumtemperatur in Benzol führt jedoch zur sauberen Bildung von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaCN}\cdot\text{THF}$ und Me_3SiH (Schema 49).



Schema 49: Darstellung von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaCN}\cdot\text{THF}$.

Abkühlen einer konzentrierten, benzolischen Lösung führt zur Kristallisation des Produkts in Form von farblosen Blöcken in einer Ausbeute von 50%. Die Kristallstruktur zeigt einen nicht symmetrischen, trimeren Komplex, in welchem die CN^- -Anionen die drei Ca^{2+} -Kationen als bidentat Liganden verbrücken (Abbildung 28).

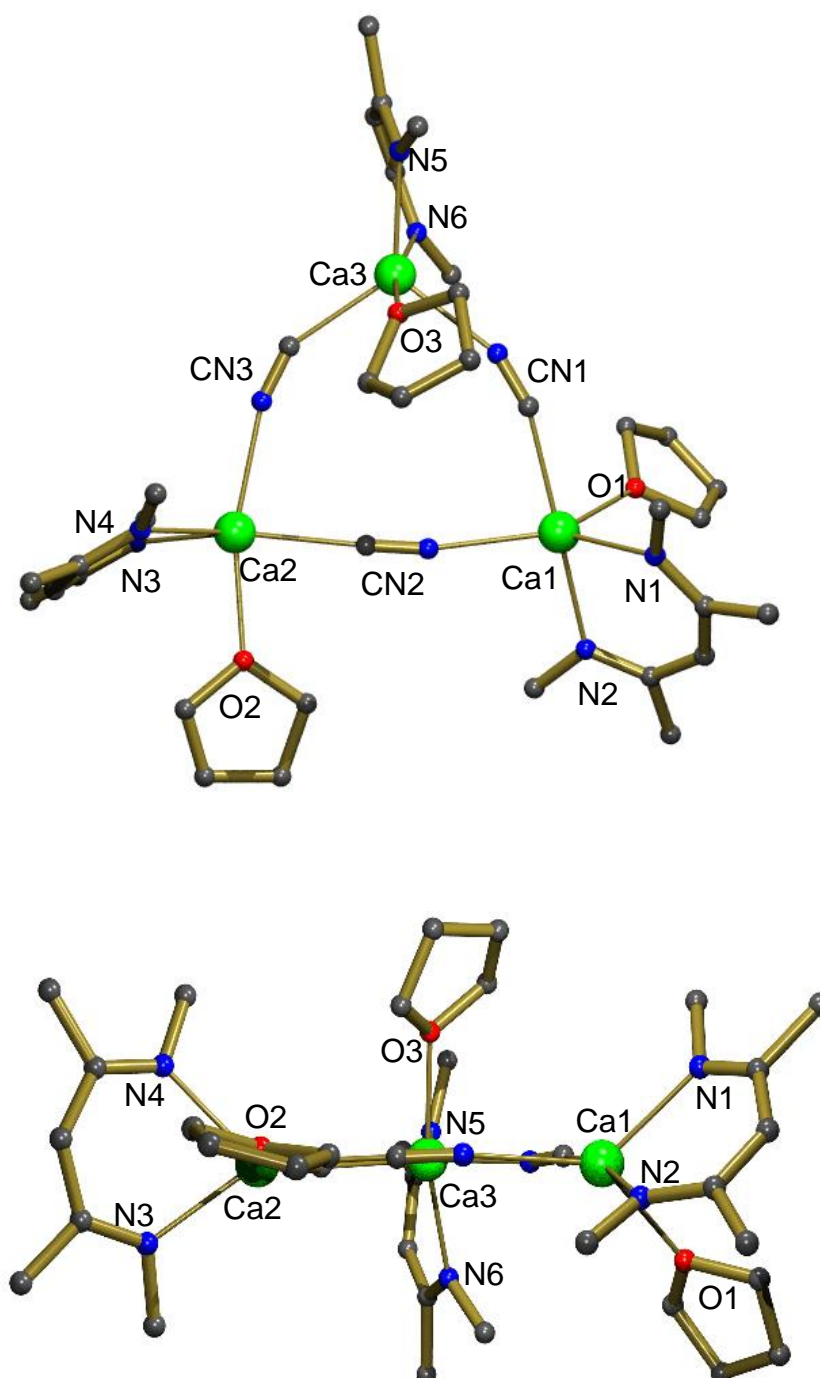


Abbildung 28: Kristallstruktur von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaCN}\cdot\text{THF}]_3$. Oben: Ansicht senkrecht zur Ca1–Ca2–Ca3 Ebene; Unten: Ansicht entlang der Ca1–Ca2–Ca3 Ebene. Alle Wasserstoffatome, sowie die 2,6- $(i\text{Pr})_2$ -phenyl Substituenten (außer der C_{ipso} Atome) sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die CN^- -Ionen sind fehlgeordnet und es konnte nicht zwischen C und N unterschieden werden (die Abbildung zeigt eines der Isomere). Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 5 (Seite 59) angegeben.

Obwohl die Koordinationsgeometrien um die Ca^{2+} -Ionen verzerrte, trigonale bipyramiden darstellen, sind alle in Bezug auf die Besetzung der äquatorialen und axialen Positionen unterschiedlich. Das Fehlen von Symmetrie wird auch durch die unterschiedlichen $\text{Ca}\cdots\text{Ca}'$ Abstände widerspiegelt: $\text{Ca1}\cdots\text{Ca2} = 6.1551(8) \text{ \AA}$, $\text{Ca1}\cdots\text{Ca3} = 5.7907(7) \text{ \AA}$ und $\text{Ca2}\cdots\text{Ca3} = 5.7589(7) \text{ \AA}$. Die Cyanid-Anionen sind über zwei Positionen fehlgeordnet und es ist anhand der difference Fourier map nicht möglich, zwischen C und N zu unterscheiden. Demzufolge konnte kein klares Muster in den Metall–Cyanid-Abständen beobachtet werden. Deshalb wurde das Cyanid-Anion als zweiatomige Einheit verfeinert, in welcher beide Positionen 50% C und 50% N Anteil aufweisen. Da die Bindung zwischen Ca^{2+} und CN^- größtenteils ionisch ist, scheint es wahrscheinlich, daß die Orientierung der CN-Liganden unabhängig von der Orientierung eines benachbarten CN-Liganden ist. Folglich sind zwei verschiedene Isomere möglich. Eines, in welchem alle CN-Liganden head-to-tail angeordnet sind und eines, mit einer head-tail/head-tail/tail-head Orientierung (eine statistische Verteilung von je 1/3 wird erwartet). Eine ähnliche Fehlordnung von verbrückenden Cyanid-Liganden ist weit verbreitet^[195] und wurde in den oligomeren Ringen $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH})_2\text{AlCN}]_3$,^[196] $[\text{Cp}^*_2\text{SmCN}\cdot\text{CyNC}]_3$,^[197] $[\text{Cp}^*\text{SmCN}]_6$ ^[198] und in den linearen Koordinationspolymeren $[\text{Me}_3\text{SnCN}]_\infty$ ^[199] bzw. $[\text{Me}_2\text{InCN}]_\infty$ ^[200] beobachtet. Diese Art von Fehlordnung entspricht auch den Ergebnissen kürzlicher Berechnungen: Der Energieunterschied zwischen den C_{4h} und D_{2h} Isomeren des Rings $[\text{X}_2\text{AlCN}]_4$ ist kleiner als 1 kJ/mol.^[201]

Die C–N-Bindungsabstände der Cyanid-Liganden variieren zwischen 1.164(4) und 1.173(4) Å und sind im Einklang mit einem $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindungscharakter (eine typische $\text{C}\equiv\text{N}$ Bindung ist im Bereich von 1.13–1.16 Å).^[202] Die Bindungen zwischen Calcium und den Cyanid-Liganden variieren zwischen 2.430(3) und 2.510(3) Å und sind im Einklang mit der Ca–NC-Bindungslänge von 2.434(3) Å eines zwischen Ca^{2+} und Nb verbrückenden Cyanid-Liganden.^[203] Die Ca–C–N- und Ca–N–C-Geometrien weichen mit Winkeln von $150.6(2)^\circ$ – $177.3(2)^\circ$ (Mittelwert: $163.4(3)^\circ$) geringfügig von einer linearen Struktur ab. Die Ca–N-Bindungsabstände zu den DIPP-nacnac-Liganden (2.364(2) – 2.398(2) Å) und die Ca–O(THF)-Bindungsabstände (2.398(2) – 2.444(2) Å) sind wie erwartet.

Die lineare Verbrückung der Cyanid-Liganden zwischen zwei Ca^{2+} -Ionen ist gegenüber der side-on Verbrückung offensichtlich bevorzugt. Ein experimenteller Beweis für die vorhergesagte berechnete side-on Koordination des Cyanid-Anions kann möglicherweise in einem monomeren Calciumcyanid Komplex gefunden werden.

Das IR-Spektrum von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaCN}\cdot\text{THF}$ (Abbildung 29) zeigt zwei Signale für die Cyanid-Streckschwingung bei 2142 cm^{-1} und 2117 cm^{-1} in einem Verhältnis von 1:3. Die größere Absorptionsbande spaltet in der zweiten Ableitung des IR-Spektrums zu mindestens zwei Absorptionsbanden auf (2120 cm^{-1} und 2114 cm^{-1} in einem Verhältnis von 2:1; Abbildung 29). Dies ist im Einklang mit der beobachteten Fehlordnung der Cyanid Liganden und der Anwesenheit von Isomeren. Die beobachteten Schwingungsfrequenzen sind gut mit denen des Komplexes $[\text{Cp}^*_2\text{SmCN}\cdot\text{CyNC}]_3$ ($2105 - 2110\text{ cm}^{-1}$)^[197] vergleichbar.

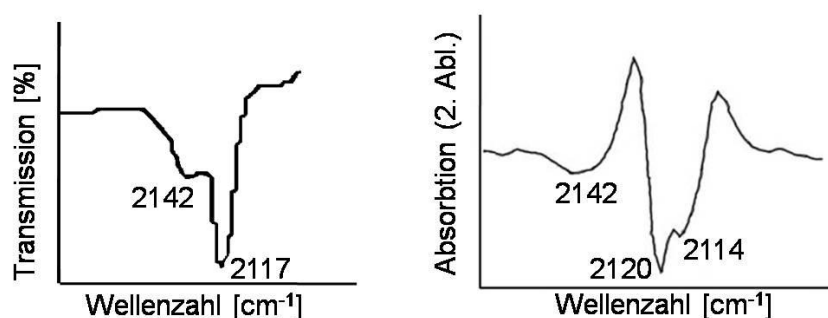


Abbildung 29: Links) IR-Spektrum von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaCN}\cdot\text{THF}$; Rechts) IR-Spektrum von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaCN}\cdot\text{THF}$ (2. Ableitung der Absorption).

Eine Lösung von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaCN}\cdot\text{THF}]_3$ in C_6D_6 zeigt nur einen Satz von ^1H -NMR-Signalen für die DIPP-nacnac-Liganden, was darauf schließen lässt, daß alle Liganden auf der NMR-Zeitskala äquivalent sind. Das ^{13}C -NMR-Signal des CN-Liganden befindet sich bei 158.1 ppm und ist somit im Bereich der Resonanz von NaCN in Wasser (166.9 ppm).^[204]

3.1.4 (DIPP-nacnac)CaCl·(THF)

Da viele Organocalciumkomplexe durch Metathese-Reaktionen aus Calciumhalogeniden dargestellt werden, sind heteroleptische Calciumkomplexe, welche ein Halogenion enthalten, nicht selten. Üblicherweise wird in der Synthese das THF lösliche CaI_2 gegenüber den weniger löslichen, leichteren Homologen bevorzugt. Demzufolge sind Calciumkomplexe der leichteren Halogene weniger bekannt. Über den ersten gut definierten heteroleptischen Calciumfluoridkomplex, (DIPP-nacnac)CaF·(THF), wurde erst kürzlich berichtet.^[205] Während nur wenige Organocalciumchlorid-Komplexe bekannt sind (Abbildung 30) ist der Hauptgrund des Interesses an (DIPP-nacnac)CaCl·(THF) die synthetische Methode zur Darstellung des Komplexes.

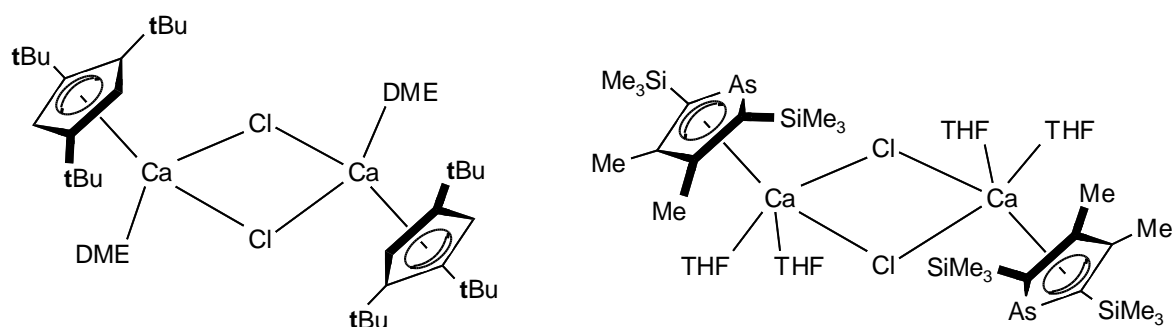
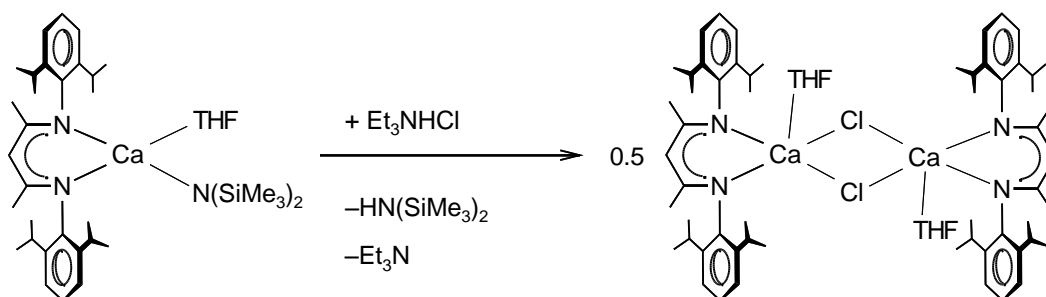


Abbildung 30: Beispiele bekannter Ca-Cl-Komplexe^[17,206].

Partielle Protolyse mittels Diffusion gasförmiger HCl in einer benzolischen Lösung von (DIPP-nacnac)CaN(SiMe₃)₂·(THF) war erwartungsgemäß unselektiv und ergab ein Produktgemisch. Deshalb wurde (DIPP-nacnac)CaN(SiMe₃)₂·(THF) in THF gelöst und mit der viel schwächeren Säure Et₃NH⁺Cl⁻ umgesetzt (Schema 50). Innerhalb einer Stunde löste sich das Ammoniumsalz vollständig auf. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurde das Produkt aus Toluol umkristallisiert. (DIPP-nacnac)CaCl·(THF) konnte in 70% kristalliner Ausbeute erhalten werden.



Schema 50: Darstellung von (DIPP-nacnac)CaCl·THF.

Die Kristalle sind isomorph mit Kristallmodifikationen, welche für (DIPP-nacnac)CaH·(THF) und (DIPP-nacnac)CaOH·(THF) gefunden wurden. Die Kristallstruktur von (DIPP-nacnac)CaCl·(THF) (Abbildung 31) zeigt die typischen dimeren Aggregate ohne offensichtliche Symmetrie, in welchen die Ca^{2+} -Ionen durch Chlorid-Anionen verbrückt sind. Eine ähnliche dimere Struktur wurde nicht nur für das leichteste Halogen-Analogon (DIPP-nacnac)CaF·(THF) beobachtet,^[205] sondern auch für vergleichbare (β -Diketiminat)CaI·(THF) Komplexe.^[207] Dies unterstreicht die Flexibilität der β -Diketiminat-Liganden, sich dem Koordinationsmodus der übrigen Liganden der Koordinationssphäre anzupassen. Die Ca–Cl-Bindungen sind in einem schmalen Bereich von 2.676(1) – 2.685(1) (Å) und somit beträchtlich kürzer als diese im $[1,2,4\text{-}(t\text{Bu})_3\text{CpCaCl}\cdot(\text{DME})]_2$ (Mittelwert: 2.7460(9) Å) oder in zahlreichen Phosphacyclopentadienyl- bzw. Arsacyclopentadienyl-Calciumchlorid-Komplexen (2.714(1) – 2.826(5) Å).^[17,206] Die Ca–N- und Ca–O-Bindungsabstände in (DIPP-nacnac)CaCl·(THF) sind im normalen Bereich.

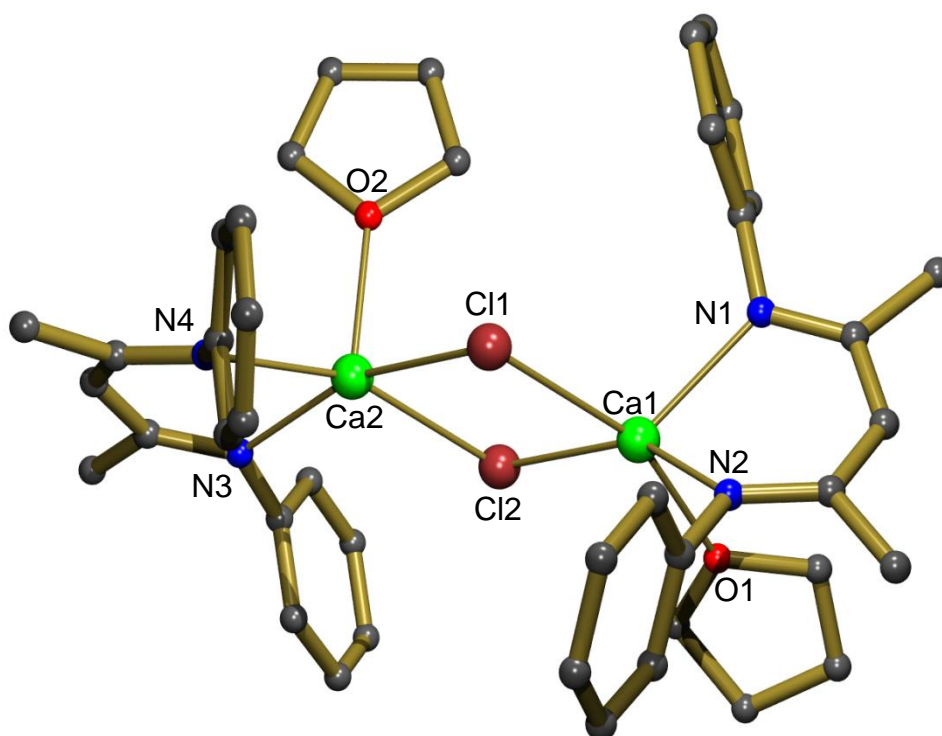
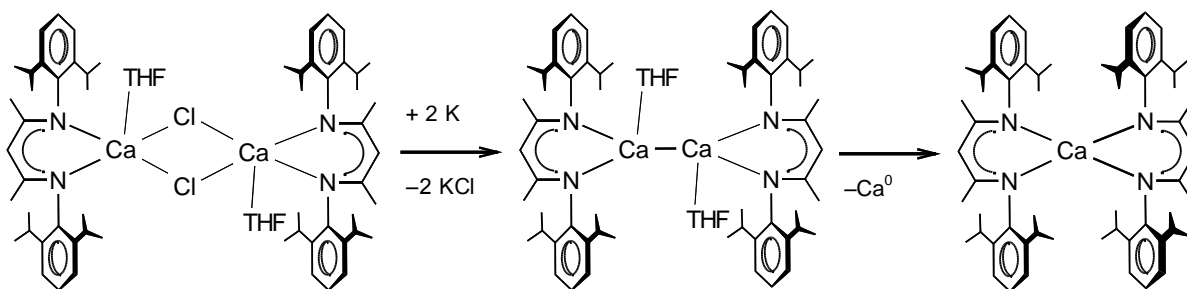


Abbildung 31: Kristallstruktur von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaCl}\cdot\text{THF}]_2$. Alle Wasserstoffatome, sowie die *i*Pr-Substituenten sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5 (Seite 59) angegeben.

Die bemerkenswerte Fähigkeit des DIPP-nacnac-Liganden heteroleptische Calciumkomplexe zu stabilisieren, ergab die Fragestellung, ob eine Reduktion von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaCl}\cdot\text{THF}$ mit Kalium zu einer formalen $\text{Ca}(\text{I})$ -Verbindung führt. Die stöchiometrische Reaktion mit Kalium führte jedoch neben der Bildung von KCl zur Entstehung von $(\text{DIPP-nacnac})_2\text{Ca}$ und einem grauen Niederschlag, vermutlich Ca^0 (Schema 51). Im Verlauf dieser Arbeit konnte Jones *et al.* zeigen, daß die analoge Reaktion von $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgI}\cdot\text{OEt}_2$ mit Kalium zu der entsprechenden $\text{Mg}(\text{I})$ -Verbindung führt.^[39]



Schema 51: Reaktion von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaCl}\cdot\text{THF}$ mit Kalium.

(DIPP-nacnac)CaOH·THF (aus Hexan)

Ca1-N1	2.414(1)	Ca2-O1	2.209(2)	O1-Ca1-O2	75.67(6)
Ca1-N2	2.414(2)	Ca2-O2	2.228(2)	O1-Ca2-O2	75.77(6)
Ca2-N3	2.426(1)	Ca1-O3	2.449(1)	Ca2-O1-Ca1	103.87 (6)
Ca2-N4	2.418(1)	Ca2-O4	2.372(1)	Ca2-O2-Ca1	104.68 (6)
Ca1-O1	2.224(2)				
Ca1-O2	2.218(2)				

 (DIPP-nacnac)CaOH·Ph₂CO

Ca-N1	2.4438(7)	O1-Ca-O1'	75.79(2)	O1'-Ca-N2	150.87(3)
Ca-N2	2.4433(7)	O1-Ca-O2	113.38(3)	N1-Ca-N2	78.54(2)
Ca-O1	2.2273(7)	O1-Ca-N1	150.45(3)	N1-Ca-O2	96.16(2)
Ca-O1'	2.2384(7)	O1-Ca-N2	97.28(2)	N2-Ca-O2	97.34(2)
Ca-O2	2.4172(9)	O1'-Ca-N1	93.59(2)	Ca-O1-Ca'	104.21(3)

 (DIPP-nacnac)CaNH₂·(NH₃)₂

Ca-N1	2.5049(9)	Ca-N5-Ca	99.52(4)
Ca-N2	2.5465(8)	N5-Ca-N5'	80.48(4)
Ca-N3	2.546(1)	N1-Ca-N2	75.85(3)
Ca-N4	2.608(1)	N3-Ca-N4	106.92(5)
Ca-N5	2.430(1)	N3-Ca-N5	82.14(5)
Ca-N5'	2.448(1)	N4-Ca-N5	164.35(4)
		H-N5-H	104(2)

(DIPP-nacnac)CaCN·THF

Ca-N1	2.385(2)	Ca2-N3	2.380(2)	Ca3-N5	2.379(2)
Ca-N2	2.387(2)	Ca2-N4	2.364(2)	Ca3-N6	2.398(2)
Ca1-O1	2.398(2)	Ca2-O2	2.444(2)	Ca3-O3	2.414(2)
Ca1-CN1	2.461(3)	Ca2-CN2	2.512(3)	Ca3-CN1	2.449(3)
Ca1-CN2	2.510(3)	Ca2-CN3	2.545(3)	Ca3-CN3	2.430(3)

(DIPP-nacnac)CaCl·THF

Ca1-Cl1	2.676(1)	Ca2-Cl1	2.679(1)	Ca1-Cl1-Ca2	98.71(4)
Ca1-Cl2	2.681(1)	Ca2-Cl2	2.685(1)	Ca1-Cl2-Ca2	98.44(5)
Ca1-N1	2.345(3)	Ca2-N3	2.368(3)	Cl1-Ca1-Cl2	81.49(4)
Ca1-N2	2.357(3)	Ca2-N4	2.378(3)	Cl1-Ca2-Cl2	81.37(4)
Ca1-O1	2.435(4)	Ca2-O2	2.324(3)		

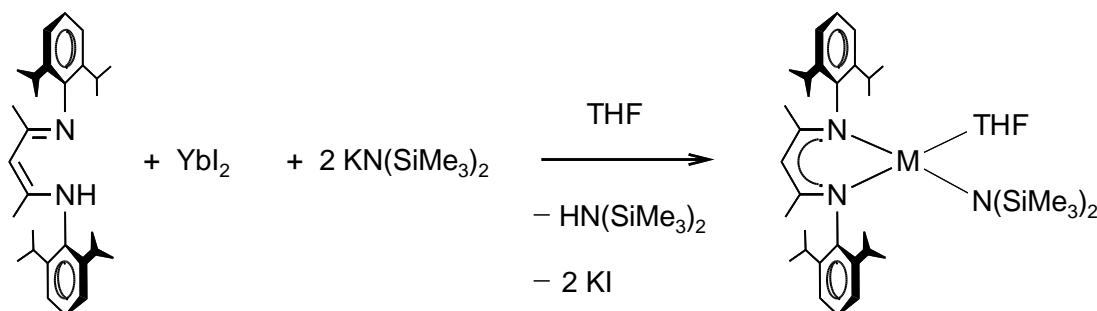
Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für (DIPP-nacnac)CaOH·THF, (DIPP-nacnac)CaOH·OCPh₂, (DIPP-nacnac)CaNH₂·(NH₃)₂, (DIPP-nacnac)CaCN·THF und (DIPP-nacnac)CaCl·THF.

4 Parallelen und Unterschiede in der Chemie von Ca^{II} und Yb^{II}

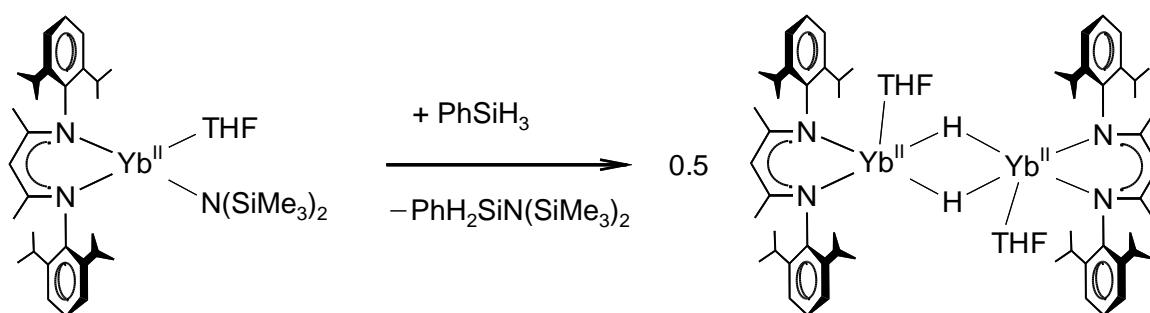
4.1 Ergebnisse und Diskussion

4.1.1 (DIPP-nacnac)YbH·(THF)

Die heteroleptische Vorstufe (DIPP-nacnac)YbN(SiMe₃)₂·THF konnte analog zu der entsprechenden Ca-Verbindung in einer einstufigen Reaktion dargestellt werden. Reaktion von KN(SiMe₃)₂, YbI₂ und DIPP-nacnacH, in einem Verhältnis von 2:1:1, ergab das Produkt in Form von tief-violetten Kristallen in einer Ausbeute von 54% (Schema 52). Anschließende Reaktion mit Phenylsilan ergab den Yb^{II}-H-Komplex in Form von tief-violetten Kristallen in einer Ausbeute von 27% (Schema 53).



Schema 52: Darstellung von (DIPP-nacnac)YbN(SiMe₃)₂·THF.



Schema 53: Darstellung von (DIPP-nacnac)YbH·THF.

Die Kristallstruktur von (DIPP-nacnac)YbH·THF (Abbildung 32) zeigt ein zentrosymmetrisches Dimer mit verbrückenden Hydrid-Ionen, welche lokalisiert und isotrop als unabhängige Atome verfeinert werden konnten. Die Yb-H-Bindungslängen reichen von 2.21(4) bis 2.23(4) Å und liegen (innerhalb der Standardabweichung) in einem ähnlichen Bereich wie die Yb-H-Bindungslängen im [(Tp^{tBu, Me})YbH]₂ (2.26(3)

Å). Der Yb...Yb-Bindungsabstand im [(Tp^{tBu, Me})YbH]₂ (3.650(1) Å) ist signifikant länger als dieser im (DIPP-nacnac)YbH·THF (3.5204(2) Å), was vermutlich daran liegt, daß der sterische Anspruch des Scorpionat-Liganden größer als dieser der DIPP-nacnac/THF Kombination ist.

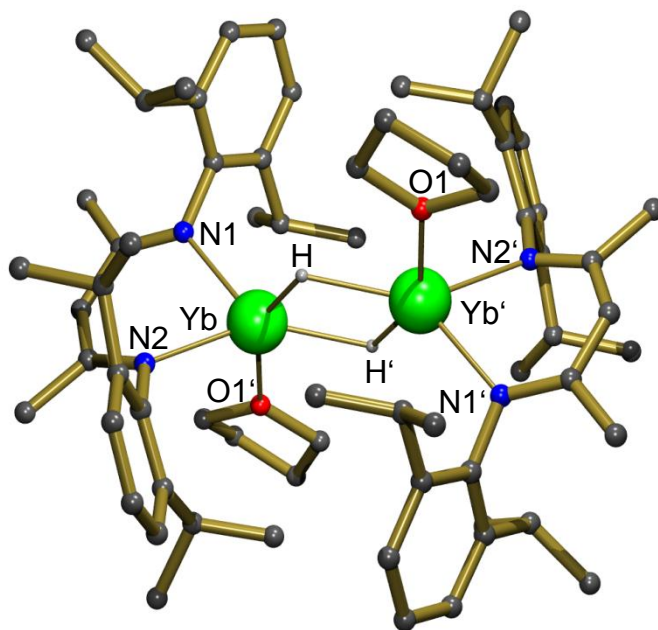


Abbildung 32: Kristallstruktur von (DIPP-nacnac)YbH·THF. Alle Wasserstoffatome, außer dieser der Hydrid-Funktionen, sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Yb(II)-Komplexe kristallisieren normalerweise isomorph zu den entsprechenden Ca-Komplexen. (DIPP-nacnac)CaH·THF kristallisiert aus Hexan ohne cokristallisiertes Lösungsmittel (Tabelle 6, Modifikation A) und aus Benzol mit einem cokristallisierten Lösungsmittelmolekül (Tabelle 6, Modifikation B). Strukturell unterscheiden sich die beiden Kristallmodifikationen bezüglich der relativen Orientierung der DIPP-nacnac-Liganden zueinander. (DIPP-nacnac)YbH·THF kristallisiert jedoch aus Hexan in einer völlig anderen Modifikation (Tabelle 6). Dies liegt möglicherweise an der deutlich besseren Löslichkeit des Yb–H-Komplexes in Hexan, wodurch eine Kristallisation bei viel tieferer Temperatur erforderlich ist und somit ein Hexan-Molekül mitkristallisiert.

Ein Vergleich der Struktur der M–H-Komplexe zeigt (M = Ca, Yb), daß die Ligand–Metall-Bindung in beiden Verbindungen ähnlich ist (Tabelle 6); die Bindungen zum Calcium sind geringfügig kürzer, was auf den etwas kleineren

Ionenradius zurückzuführen ist (Ca²⁺, 1.00 Å; Yb²⁺, 1.02 Å).^[208] Die beste Übereinstimmung findet man zwischen dem Yb–H-Molekül und dem Ca–H-Molekül der Modifikation B, welche beide als zentrosymmetrische Dimere mit einer ähnlichen Orientierung der Liganden vorliegen.

Parameter	Ca–H (Modifikation A)	Ca–H (Modifikation B)	Yb–H
<i>a</i> (Å)	47.980(2)	19.7751(7)	13.2493(5)
<i>b</i> (Å)	12.5912(4)	19.7929(6)	14.5646(5)
<i>c</i> (Å)	22.2426(8)	18.2045(5)	18.9955(7)
α (°)	90	90	90
β (°)	103.069(2)	99.231(2)	93.654(2)
γ (°)	90	90	90
<i>V</i> (Å ³)	13089.2(8)	7033.1(4)	3658.1(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>
Asymmetrische Einheit	1 Dimer	2 halbe Dimere über <i>i</i>	2 halbe Dimere über <i>i</i>
Co-Lösungsmittel		1 Benzol	1 <i>n</i> -Hexan
M–H Bereich (Å)	2.09(4)-2.21(3)	2.16(4)-2.22(4)	2.21(4)-2.23(4)
M–H Mittelwert (Å)	2.15(3)	2.18(4)	2.22(4)
M–O Bereich (Å)	2.355(1)-2.391(1)	2.407(3)-2.415(3)	2.443(2)
M–N Bereich (Å)	2.372(1)-2.390(1)	2.365(3)-2.378(3)	2.376(2)-2.379(2)

Tabelle 6: Zellparameter und ausgewählte Bindungslängen für (DIPP-nacnac)MH·THF; M = Ca, Yb.

Der (DIPP-nacnac)YbH·THF-Komplex ist gut in Benzol löslich. Bei Raumtemperatur ist er in Lösung stabil, bei 75 °C zersetzt er sich jedoch langsam zu homoleptischem (DIPP-nacnac)₂Yb und wahrscheinlich YbH₂. Die Halbwertszeit bei 75 °C in Benzol beträgt ca. 2.5 Stunden. Der analoge Ca–H-Komplex ist hingegen wesentlich stabiler. Während kurzes Erhitzen zu keiner merklichen Zersetzung führte,

ergab längeres Erhitzen bei 75 °C Zersetzung zu $(\text{DIPP-nacnac})_2\text{Ca}$ und CaH_2 , mit einer Halbwertszeit von ca. 24 Stunden.

Kürzlich wurden unerwartete Ähnlichkeiten in den ^1H -NMR Spektren von Benzylcalcium und Benzylytterbium(II) Komplexen beobachtet.^[26] Dieses ist bemerkenswert, da bekannt ist, daß das Metal in Benzylkomplexen einen großen Einfluß auf die Ladungsdelokalisierung und somit auch auf die Verschiebung der Ringprotonen hat.^[21,60] Die ^1H -NMR Spektren (Abbildung 33) von $(\text{DIPP-nacnac})\text{MH}\cdot\text{THF}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Yb}$) sind jedoch unterschiedlich. Während die Verschiebungen der meisten Protonen ähnlich sind, gibt es eine große Unstimmigkeit in der Verschiebung der Hydrid-Protonen. Das Hydrid-Signal im Ca-H -Komplex ist ein Singulett bei 4.45 ppm. Die Analoge Resonanz im Yb-H -Komplex liegt bei 9.92 ppm, eine ungewöhnlich hohe Verschiebung für ein Proton mit beträchtlichem Hydrid-Charakter. Dieser Wert wurde durch 2D-NMR Experimente und durch die eindeutig erkennbaren ^{171}Yb -Satelliten ($J_{\text{Yb-H}} = 398 \text{ Hz}$) bestätigt. Sowohl die eher hohe chemische Verschiebung, als auch die ^{171}Yb - ^1H -Kopplung im $(\text{DIPP-nacnac})\text{YbH}\cdot\text{THF}$ sind gut mit den Werten vergleichbar, welche für $[(\text{Tp}^{\text{Bu, Me}})\text{YbH}]_2$ beobachtet wurden: $\delta(\text{H}^-) = 10.50 \text{ ppm}$, $^1J_{\text{Yb-H}} = 369 \text{ Hz}$.

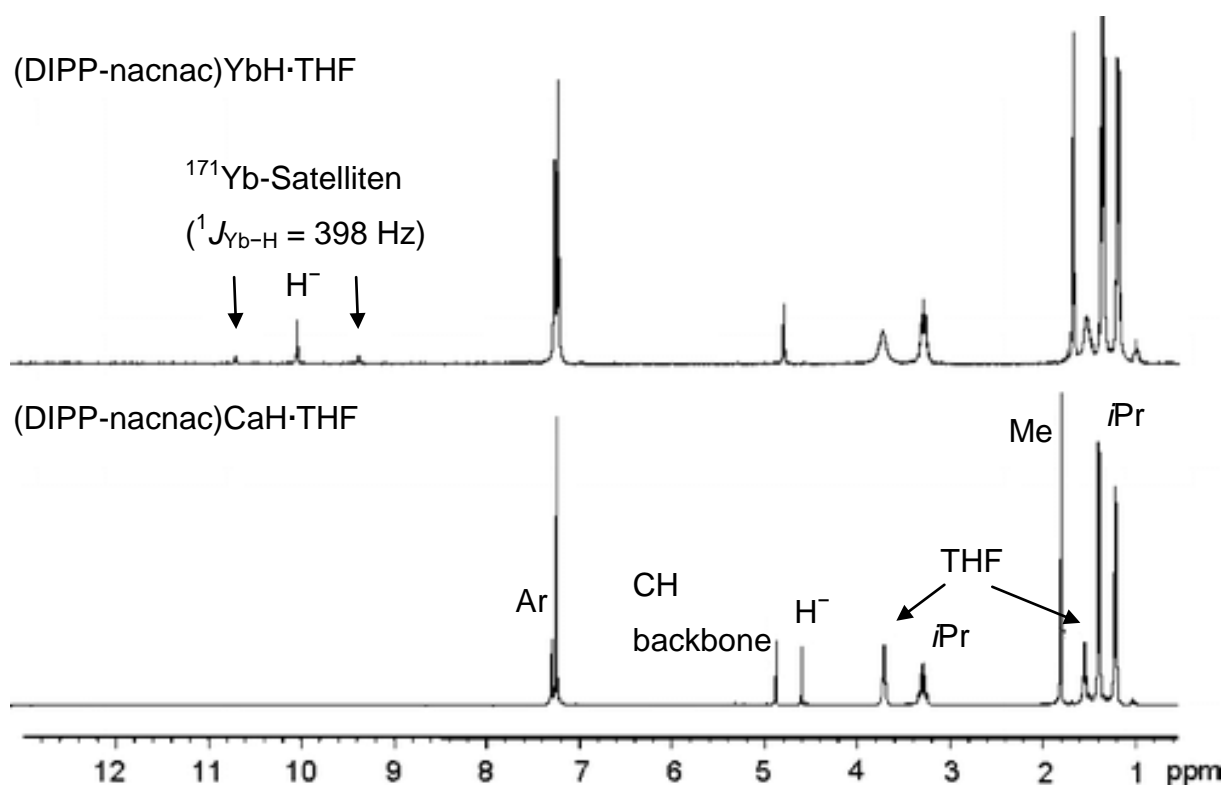
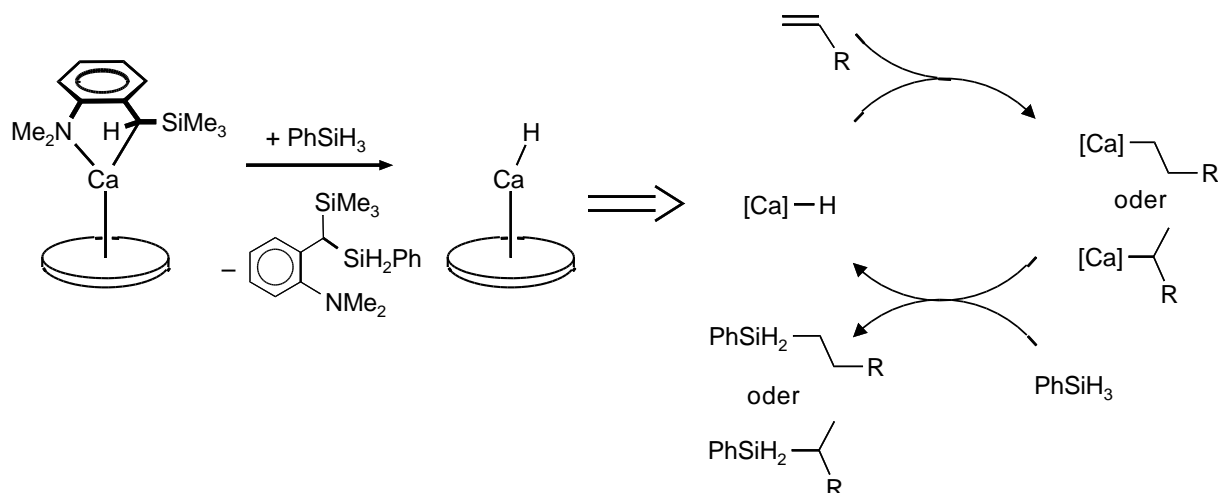


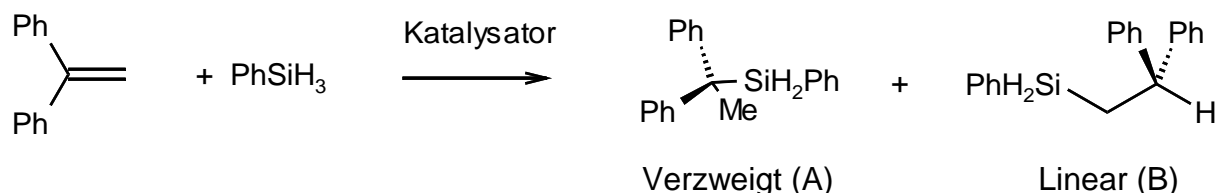
Abbildung 33: ^1H -NMR Spektren von $(\text{DIPP-nacnac})\text{MH}\cdot\text{THF}$ in C_6D_6 bei 20 °C; $\text{M} = \text{Ca}, \text{Yb}$.

Der beträchtliche Unterschied der chemischen Verschiebung für die Hydrid-Signale in $(\text{DIPP-nacnac})\text{MH}\cdot\text{THF}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Yb}$) ist nicht auf eine unterschiedliche Ladungsverteilung zurückzuführen. Die extreme Tieffeldverschiebung sollte eher als Spin-Orbital induzierter Schweratom-Effekt betrachtet werden. Diese Effekte sind gut beschrieben^[209] und treten vor allem für Atome auf, welche sich in der Nähe von Schweratomen befinden. Weiterhin hängen diese Effekte stark von der Beteiligung von s-Valenzorbitalen ab.

Kürzlich wurde die katalytische Hydrosilylierung von Alkenen mit Komplexen der frühen Hauptgruppenmetalle beschrieben.^[210] Es wurden katalytische Zyklen welche den Einfluß von polaren Lösungsmitteln auf die Regioselektivität dieser Reaktionen beschreiben vorgestellt (Schema 54). Da ein Metallhydrid als katalytisch aktive Spezies in der Hydrosilylierung betrachtet wird, wurden diesbezüglich die löslichen Komplexe $(\text{DIPP-nacnac})\text{MH}\cdot\text{THF}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Yb}$) in der Hydrosilylierung von 1,1-Diphenylethylen (DPE) mit PhSiH_3 untersucht (Schema 55). Die Hydrosilylierung mit $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}\cdot\text{THF}$ wurde von Jan Spielmann durchgeführt.



Schema 54: Mechanismus der katalytischen Hydrosilylierung.



Schema 55: Hydrosilylierung von 1,1-Diphenylethylen (DPE) mit PhSiH_3 .

Tatsächlich sind beide Hydridkomplexe katalytisch aktiv. Die Produktverteilungen (Tabelle 7) unterscheiden sich jedoch substanziell voneinander und von dieser, welche mit dem homoleptischen Katalysator $\text{DMAT}_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})_2$ (Abbildung 34) erhalten wurde.^[210] Der Katalysator $\text{DMAT}_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})_2$ ergab (abhängig von der Polarität des Lösungsmittels) selektiv das verzweigte bzw. lineare Regioisomer (Schema 55). Die Hydrosilylierung mit $(\text{DIPP-nacnac})\text{MH}\cdot\text{THF}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Yb}$) ist jedoch unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels und gab in allen Fällen das verzweigte Isomer als Hauptprodukt. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich auf die heteroleptische Natur der katalytisch aktiven Spezies in Reaktionen mit $(\text{DIPP-nacnac})\text{MH}\cdot\text{THF}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Yb}$), zurückzuführen.

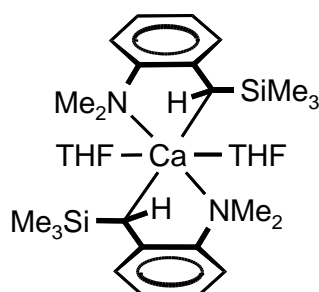


Abbildung 34: $\text{DMAT}_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})_2$

Die letzteren Katalysatoren führten ebenfalls zur Bildung des Hydrogenierungsprodukts Ph_2CHMe als unerwartetes Nebenprodukt. Dies wurde vor allem mit dem Ca-H-Komplex unter polaren Bedingungen beobachtet. Der Mechanismus der Bildung von Ph_2CHMe , sowie die Auswirkungen der Metallwahl auf die Produktverteilung sind bisher nicht bekannt und erfordern weitere Untersuchungen.

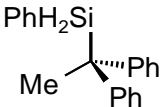
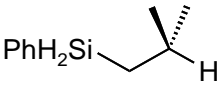
Katalysator	Lösungs- mittel	t (Std.) ^a			Ph_2CHMe
$\text{DMAT}_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})_2$ ^[210]		16	100	0	0
$\text{DMAT}_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})_2$ ^[210]	THF	3	0	100	0
$\text{Ca-H}\cdot\text{THF}$		5	79	2	19
$\text{Ca-H}\cdot\text{THF}$	THF	4	53	5	42
$\text{Yb-H}\cdot\text{THF}$		4	99	0	1
$\text{Yb-H}\cdot\text{THF}$	THF	4	95	0	5

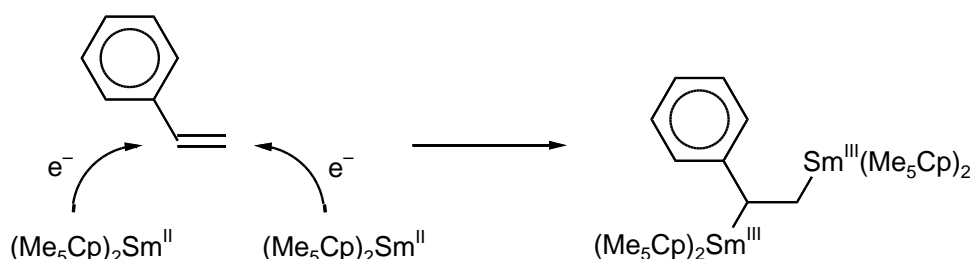
Tabelle 7: Produktverteilung (%) der katalytischen Hydrosilylierung von 1,1-Diphenylethylen mit PhSiH_3 . Die Reaktionen wurden bei 50 °C mit 2.5 mol % (DMAT_2Ca) bzw. 5 mol % (M-H) Katalysator durchgeführt. ^a Die Zeit nach >98 % Umsatz eines der Substrate.

Die erstaunlichen Unterschiede in der Hydrosilylierung von DPE mit Phenylsilan unter der Katalyse von (DIPP-nacnac) $\text{MH}\cdot\text{THF}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Yb}$) ergab die Fragestellung, ob ähnliche Differenzen auch in der Katalyse mit $\text{DMAT}_2\text{M}\cdot(\text{THF})_2$ ($\text{M} = \text{Ca/Yb}, \text{Sr/Sm/ Eu}$) beobachtet werden können.

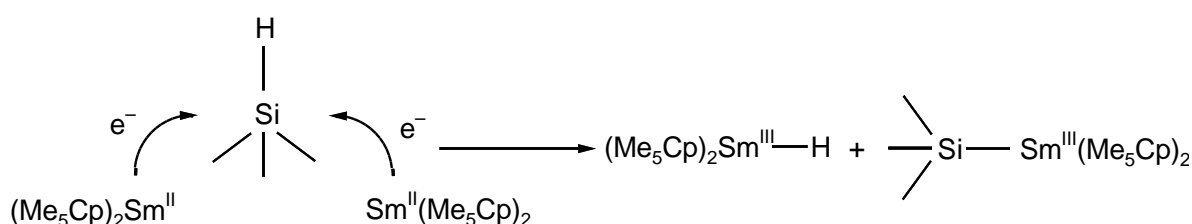
4.1.2 Hydrosilylierung mit $\text{DMAT}_2\text{M}\cdot(\text{THF})_2$ ($\text{M} = \text{Yb}, \text{Sm}, \text{Eu}$)

Im Falle von $\text{DMAT}_2\text{M}\cdot(\text{THF})_2$ ($\text{M} = \text{Ca},$ ^[210] Yb) kommt es bei der Hydrosilylierung ohne Verwendung von Lösungsmittel ausschließlich zur Bildung des verzweigten Isomers (Schema 55). Überraschenderweise ist der Ca -Komplex im Vergleich zu dem entsprechenden Yb -Analogon deutlich aktiver (Tabelle 8). Die Ursache hierfür könnte in einer Oxidation des Yb^{II} -Katalysators zu einer Yb^{III} -Spezies liegen, welche katalytisch möglicherweise weniger aktiv ist. Solche Oxidationsprozesse sind bereits aus der Sm^{II} -Chemie bekannt:^[211,212] Die Reaktion von Styrol mit $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{Sm}^{\text{II}}$ führt zu einer Einelektronen-Übertragung vom Metallzentrum auf das Alken, wodurch eine Sm^{III} -Spezies entsteht (Schema 56).^[211] Die Reaktion von Silanen mit $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{Sm}^{\text{II}}$ führt ebenfalls zur Bildung von Sm^{III} -Spezies (Schema 57).^[212] In der Tat konnte durch Zugabe von Phenylsilan zu $\text{DMAT}_2\text{Yb}\cdot(\text{THF})_2$ in Abwesenheit von DPE eine starke Linienverbreiterung, welche auf eine Oxidation des Yb^{II} schließen lässt, beobachtet werden. Definierte Oxidationsprodukte konnten jedoch nicht isoliert werden.

Während der Hydrosilylierungsexperimente genommene Proben zeigten hingegen nur eine geringfügige Linienverbreiterung.



Schema 56: Oxidation von Sm^{II} zu Sm^{III} in Gegenwart von Alkenen.



Schema 57: Oxidation von Sm^{II} zu Sm^{III} in Gegenwart von Silanen.

Wird die Hydrosilylierung hingegen in THF durchgeführt ist ein Unterschied in der Regioselektivität zu beobachten: Während es im Falle von Calcium ausschließlich zur Bildung des linearen Isomers kommt, wird unter Verwendung von Ytterbium ausschließlich das verzweigte Isomer gebildet. Für Calcium wurde der Wechsel der Regioselektivität mit der Bindungspolarität in Verbindung gebracht:^[210] Durchführung der Reaktion in Diethylether ergab eine Mischung der Regioisomere, derweil die Reaktion in apolarem Benzol, wie auch die Reaktion ohne Lösungsmittel ausschließlich zur Bildung des verzweigten Regioisomers führte. Gestützt wird diese These durch die Tatsache, daß der Einsatz des noch polarerer Katalysators DMATK sowohl lösungsmittelfrei als auch in Lösung zur Bildung des linearen Isomers führt. Das die Entstehung dieses Regioisomers über den beschriebenen Hydrid-Zyklus (siehe 1.2) verläuft ist äußerst unwahrscheinlich, da ein nicht resonanzstabilisiertes $\text{Ph}_2\text{CHCH}_2^-$ -Intermediat die Folge wäre. Mögliche Mechanismen die die Bildung dieses Regioisomers erklären sind jedoch bereits beschrieben worden.^[210] Die Hydrosilylierung mit $\text{DMAT}_2\text{Yb}\cdot(\text{THF})_2$ in THF ist allerdings auch entschieden langsamer als diese mit $\text{DMAT}_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})_2$. Erneut wird vermutet, daß die Ursache in einer Oxidation der Yb^{II} - zu einer Yb^{III} -Spezies liegt. Angesichts der Tatsache, daß

die C-Ln^{III} -Bindung weniger ionisch als die C-Ln^{II} -Bindung ist, könnte somit auch die unterschiedliche Regioselektivität der beiden Katalysatoren erklärt werden.

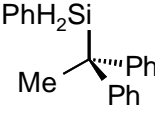
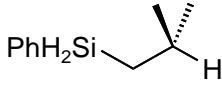
Katalysator	Lösungs- mittel	t (Std.)			Ph_2CHMe
$\text{DMAT}_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})_2^{[210]}$		16 ^a	100	0	0
$\text{DMAT}_2\text{Yb}\cdot(\text{THF})_2$		50 ^a	100	0	0
$\text{DMAT}_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})_2^{[210]}$	THF	3 ^a	0	100	0
$\text{DMAT}_2\text{Yb}\cdot(\text{THF})_2$	THF	3 ^b	100	0	0
$\text{DMAT}_2\text{Sr}\cdot(\text{THF})_2^{[210]}$		2 ^a	100	0	0
$\text{DMAT}_2\text{Sm}\cdot(\text{THF})_2$		20 ^a	100	0	0
$\text{DMAT}_2\text{Eu}\cdot(\text{THF})_2$		2 ^a	100	0	0
$\text{DMAT}_2\text{Sr}\cdot(\text{THF})_2^{[210]}$	THF	2 ^a	0	100	0
$\text{DMAT}_2\text{Sm}\cdot(\text{THF})_2$	THF	15 ^b	100	0	0
$\text{DMAT}_2\text{Eu}\cdot(\text{THF})_2$	THF	2 ^a	22	38	39

Tabelle 8: Produktverteilung (%) der katalytischen Hydrosilylierung von 1,1-Diphenylethylen mit PhSiH_3 . Die Reaktionen wurden bei 50 °C mit 2.5 mol % (DMAT_2M , $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Sm}$) Katalysator durchgeführt. ^a Die Zeit nach >98 % Umsatz eines der Substrate. ^b Weniger als 10 % Umsatz.

Als nächstes wurden die Katalysatoren $\text{DMAT}_2\text{M}\cdot(\text{THF})_2$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Sm}, \text{Eu}$) auf Parallelen bzw. Unterschiede untersucht. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse zusammenfassend dargestellt. Der lösungsmittelfreien Hydrosilylierung ist zu entnehmen, daß der Sr- und der Eu-Katalysator analoges Verhalten bezüglich Regiospezifität und Aktivität zeigen. Der entsprechende Sm-Katalysator führt ebenfalls zum gleichen Produkt, ist jedoch deutlich weniger aktiv. Die Diskrepanz der Aktivitäten zwischen dem Eu- und dem Sm-Katalysator ist vermutlich auf den großen Unterschied der Reduktionspotentiale zurückzuführen ($\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$: $E_{1/2} = -0.35 \text{ V}$ (Eu); -1.55 V (Sm)). Es wird vermutet, daß, wie auch schon für den Yb^{II} -Katalysator beschrieben, eine Oxidation des Sm^{II} -Katalysators eintritt und die resultierende Sm^{III} -Spezies möglich-

erwise weniger aktiv ist. Der Eu^{II}-Katalysator ist hinsichtlich einer Oxidation deutlich stabiler.

Die Hydrosilylierung in THF hingegen zeigt drastische Unterschiede. Während der Sr-Katalysator ausschließlich das lineare Isomer (Schema 55) bildet, kommt es mit dem entsprechenden Eu-Katalysator neben der Bildung des linearen Isomers auch noch zur Bildung beträchtlicher Mengen des verzweigten Isomers und des Hydrogenierungsprodukts Ph₂CHMe. Dieser enorme Unterschied in der Regioselektivität kann bislang nicht erklärt werden. Eine mögliche Oxidation des Eu^{II}-Katalysators zu einer Eu^{III}-Spezies wird ausgeschlossen, da dies vermutlich auch eine Auswirkung auf die Aktivität des Katalysators hätte. DMAT₂Sm·(THF)₂ liefert bei der Hydrosilylierung in THF ausschließlich das verzweigte Regioisomer. Sowohl die Regioselektivität als auch die geringe Aktivität des Sm-Katalysators sind vermutlich in einer Oxidation des Sm^{II}-Kerns begründet.

4.1.3 Hydrosilylierung mit DMA₃Ln (Ln = La, Sm, Y, Yb)

Während Ln³⁺-Metallocene in der Hydrosilylierung von Olefinen eingehend untersucht wurden,^[213-222] ist relativ wenig über die katalytische Aktivität dieser Reaktion für Mono(cyclopentadienyl)^[83,84,88,223-225] und Cyclopentadienyl freie Systeme^[226-230] bekannt. Darüber hinaus ist nur wenig über den Einfluss der Ligandstruktur auf die Aktivität und Regioselektivität des Katalysators bekannt.^[73,214,222] Die Metallgröße jedoch hat erwiesenermaßen einen großen Einfluss auf die Aktivität und Regioselektivität der Hydrosilylierung: So konnte gezeigt werden, daß ein ansteigender Ln³⁺-Ionenradius mit steigender Umsatzrate^[73,214,227,229,231] und 2,1-Regioselektivität monosubstituierter Olefine^[73,214] einhergeht.

Um den Unterschied zwischen den eingesetzten Ln²⁺-Benzylkomplexen und vergleichbaren Ln³⁺-Benzylkomplexen zu untersuchen, wurden folgende Ln³⁺-Benzylkomplexe (Synthese siehe 5.1) in der Hydrosilylierung von 1,1 Diphenylethylen mit Phenylsilan getestet:

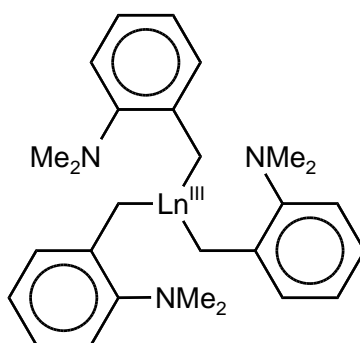


Abbildung 35: DMA₃Ln; Ln = La, Y, Yb, Sm.

Über die Hydrosilylierung mit benzyllischen Ln(III)-Systemen ist bisher nichts bekannt. Komplexe der Art (Bz)₂Ln–H (Bz = Benzyl), welche im Initiierungsschritt entstehen würden, sind ebenfalls unbekannt. Dennoch wird von einem Mechanismus analog dem von Marks *et. al* vorgeschlagenen Mechanismus^[73], mit einem intermediären [Ln]–H ausgegangen. Das Initiierungsprodukt (*o*-Me₂N-C₆H₄)CH₂SiH₂Ph wurde in allen Fällen sowohl anhand von ¹H-NMR Spektroskopie als auch durch GC/MS, eindeutig identifiziert. Die Ergebnisse der Hydrosilylierungsexperimente sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Der Trend, daß mit zunehmenden Ionenradius des Metalls die Aktivität ansteigt kann auch für benzyllische Ln³⁺-Katalysatoren beobachtet werden. So ist die Hydrosilylierung mit DMA₃La bereits nach 3 Std. vollständig abgelaufen, wobei man für das kleinste Metall in der Reihe (Yb), mit 12 % Umsatz nach 50 Std., kaum von einer Katalyse sprechen kann. Die größtmäßig dazwischen liegenden Metalle (Y, Sm) liegen in ihren katalytischen Aktivitäten entsprechend zwischen denen von Yb und La. Eine Zunahme der 2,1-Regioselektivität (verzweigtes Isomer) kann ebenfalls beobachtet werden. Während für Y 16 % des linearen Isomes entstehen, liefern die Sm- und La-Katalysatoren zu 99 % das verzweigte Isomer. Das für den entsprechenden Yb-Katalysator lediglich das verzweigte Regioisomer beobachtet werden kann liegt möglicherweise an der geringen Aktivität von diesem.

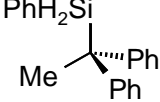
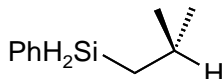
Katalysator	Ionenradius ^d	t (Std.)			TOF ^e
DMA ₃ La	1.032	3 ^a	99	1	30
DMA ₃ Sm	0.958	50 ^a	99	1	7.5
DMA ₃ Y	0.900	50 ^b	84	16	0.3
DMA ₃ Yb	0.868	50 ^c	100	0	n.b. ^f

Tabelle 9: Produktverteilung (%) der katalytischen Hydrosilylierung von 1,1-Diphenylethylen mit PhSiH_3 . Die Reaktionen wurden bei 50 °C mit 1.67 mol % (DMA_3Ln , Ln = La, Sm, Y, Yb) Katalysator durchgeführt. ^a Die Zeit nach >95 % Umsatz eines der Substrate. ^b Die Zeit nach 26 % Umsatz eines der Substrate. ^c Die Zeit nach 12 % Umsatz eines der Substrate. ^d Ionenradius (Å) für sechsfache Koordination. ^e Die Turnover frequency (TOF) wurde bei einem Substratumsatz von 25 % (1,1-Diphenylethylen) berechnet. ^f n.b. = nicht bestimmt.

Vergleicht man nun die Resultate der Ln^{2+} - und Ln^{3+} -Katalyse miteinander (Tabelle 10), so erkennt man, daß die dreiwertigen Katalysatoren entschieden weniger aktiv sind. So ist die Hydrosilylierung mit $\text{DMAT}_2\text{Yb}\cdot(\text{THF})_2$ nach 50 Std. vollständig abgelaufen, während es mit DMA_3Yb zu keiner nennenswerten Katalyse (50 Std. 12 % Umsatz) kommt. Die Hydrosilylierung mit $\text{DMAT}_2\text{Sm}\cdot(\text{THF})_2$ ist nach 20 Std. vollständig abgelaufen, derweil die Katalysedauer mit DMA_3Sm 50 Std. bis zur vollständigen Umsetzung beträgt. Ein Vergleich zwischen $\text{DMAT}_2\text{Eu}\cdot(\text{THF})_2$ und DMA_3Eu konnte nicht aufgestellt werden, da der Komplex DMA_3Eu nicht zugänglich ist (siehe 5.1): Es wird vermutet, daß der Komplex DMA_3Eu in einer spontanen Reduktion zu einer Eu^{II} -Spezies und einem halben Äquivalent des Kopplungsprodukts DMA_2 zerfällt. Folglich ist in der Tat denkbar, daß der signifikante Unterschied der Ca-/Yb- bzw. Sr-/Sm-Katalysatoren in der katalytischen Hydrosilylierung von 1,1-Diphenylethylen auf Oxidationsprozesse zurückzuführen ist, was sich in einer drastischen Verringerung der Aktivität und Beeinflussung der Regioselektivität (Hydrosilylierung in THF) äußert.

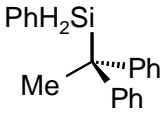
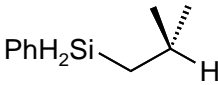
Katalysator	t (Std.)		
$\text{DMAT}_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})_2$	16 ^a	100	0
$\text{DMAT}_2\text{Yb}\cdot(\text{THF})_2$	50 ^a	100	0
$\text{DMAT}_2\text{Sr}\cdot(\text{THF})_2$	2 ^a	100	0
$\text{DMAT}_2\text{Sm}\cdot(\text{THF})_2$	20 ^a	100	0
$\text{DMAT}_2\text{Eu}\cdot(\text{THF})_2$	2 ^a	100	0
DMA_3Sm	50 ^a	99	1
DMA_3Yb	50 ^b	100	0

Tabelle 10: Produktverteilung (%) der katalytischen Hydrosilylierung von 1,1-Diphenylethylen mit PhSiH_3 . Die Reaktionen wurden bei 50 °C mit 2.5 mol % (DMAT_2M , $\text{M} = \text{Ca}$, Yb , Sr , Sm , Eu) bzw. 1.67 mol % (DMA_3Ln , $\text{Ln} = \text{La}$, Sm , Y , Yb) Katalysator durchgeführt. ^a Die Zeit nach >95 % Umsatz eines der Substrate. ^b Die Zeit nach 12 % Umsatz eines der Substrate.

Von Interesse ist auch ein Vergleich der katalytischen Hydrosilylierung unter Zuhilfenahme von DMA_3Ln -Komplexen ($\text{Ln} = \text{La}$, Sm , Y , Yb) mit dieser publizierter Ln^{3+} -Komplexe. Der einzige literaturbekannte Ln^{3+} -Komplex, welcher in der Hydrosilylierung von 1,1-Diphenylethylen mit Phenylsilan aktiv ist, ist der von Marks *et al.* verwendete *ansa*-Metallocen-Katalysator $\text{Me}_2\text{SiCp}'_2\text{SmR}$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{Me}_4$, $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$; Abbildung 36, **b**).^[73] Die Hydrosilylierung des sterisch weniger anspruchsvollen Olefins Styrol ist hingegen bei weitem häufiger untersucht worden.^[73,227,229-231] Eine Übersicht der verwendeten Komplexe ist in Abbildung 36 dargestellt.

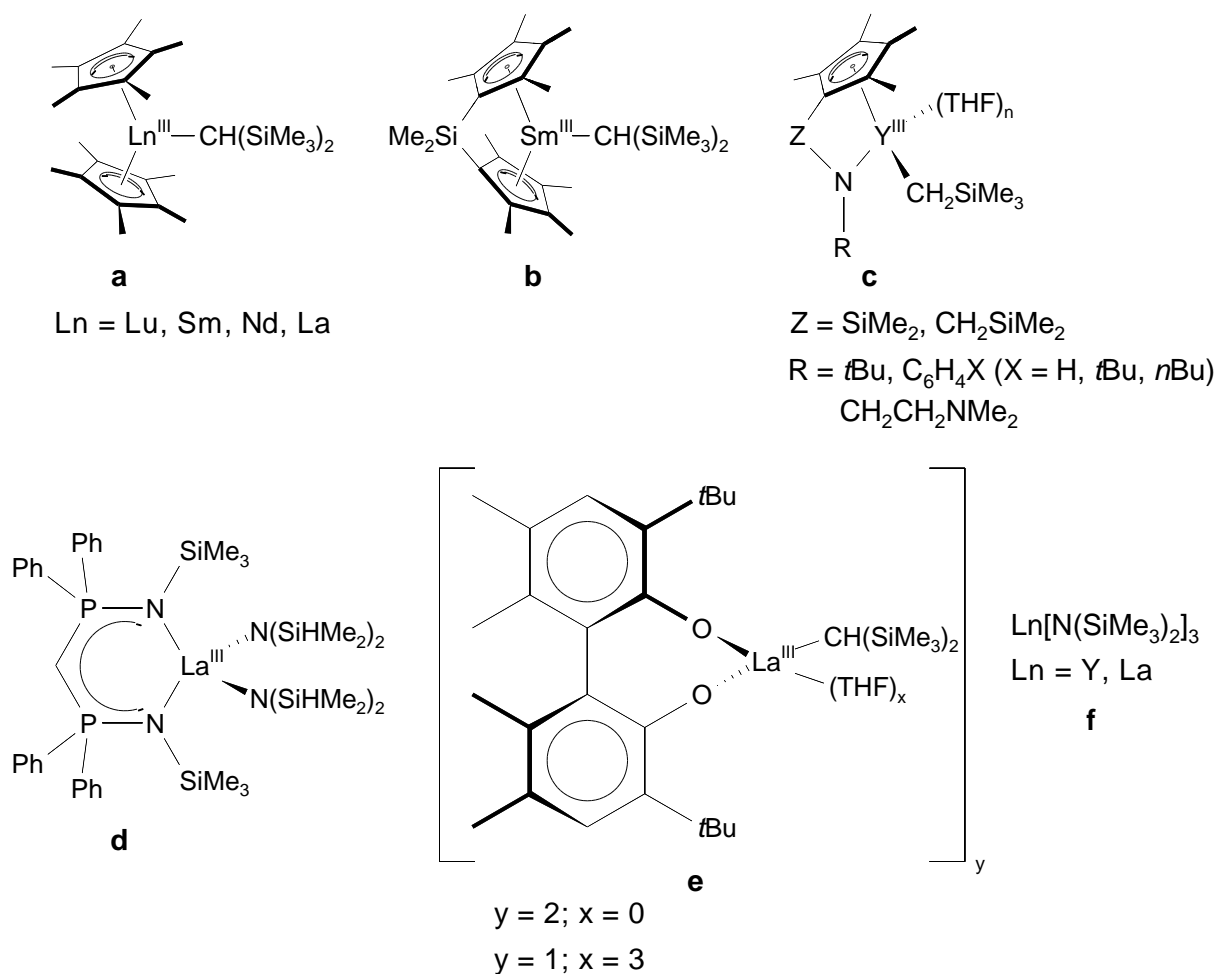


Abbildung 36: Literaturbekannte Ln³⁺-Komplexe für die katalytische Hydrosilylierung von Olefinen; **a** und **b**,^[73] **c**,^[231] **d**,^[229] **e**,^[230] **f**,^[227]

In Tabelle 11 sind die Umsatzraten (TOF = Turnover frequency) der Komplexe **a-f** mit den entsprechenden DMA₃Ln-Komplexen (Ln = La, Sm, Y, Yb) verglichen. Es ist zu erkennen, daß der Komplex DMA₃La den aktivsten Ln³⁺-Katalysator für die Hydrosilylierung von DPE darstellt. Selbst der deutlich weniger aktive Katalysator DMA₃Sm liegt mit einer TOF von 7.5 noch in der Größenordnung des ansa-Metallocens **b**, welches bislang den aktivsten Ln³⁺-Katalysator darstellte. Allerdings verfügen die Katalysatoren DMA₃Ln über drei katalytisch aktive Gruppen, während der Komplex **b** nur eine katalytisch aktive Gruppe besitzt. Folglich ist die eingesetzte Katalysatormenge im Falle der DMA₃Ln-Komplexe (5 mol %/aktiver Gruppe) zehnmal so groß wie die des Katalysators **b**. Darüber hinaus wurde die Katalyse mit dem Komplex **b** in Lösung (C₆D₆) durchgeführt, derweil die Hydrosilylierungen mit den DMA₃Ln-Komplexen in Masse durchgeführt wurden. Eine Lösungsmittel bedingte Verdünnung hat

ebenfalls einen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators. Vergleicht man die Aktivität der DMA_3Ln -Katalysatoren (Eintrag 1-4) in der Hydrosilylierung von DPE mit der Aktivität der Komplexe **a-f** in der Hydrosilylierung von Styrol (Eintrag 6-11), so ist zu erkennen, daß die DMA_3Ln -Komplexe ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$) im Mittelfeld liegen. Nennenswert ist jedoch die drastische Abnahme der katalytischen Aktivität wenn man den sterischen Anspruch des Substrats erhöht (Eintrag 5 und 6).

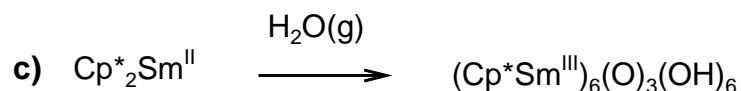
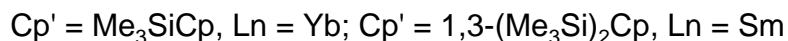
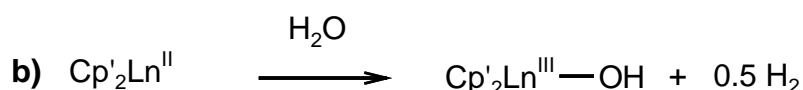
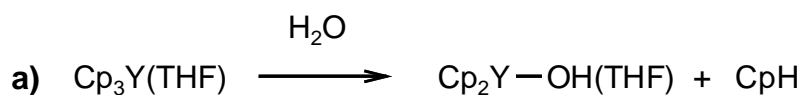
Eintrag	Katalysator	mol % Katalysator	Substrat	TOF [h^{-1}]	T [$^{\circ}\text{C}$]
1	DMA_3La	1.67	DPE	30 ^a	60
2	DMA_3Sm	1.67	DPE	7.5 ^a	60
3	DMA_3Y	1.67	DPE	0.30 ^a	60
4	DMA_3Yb	1.67	DPE	n.b. ^b	60
5	b	0.5	DPE	10 ^a	60
6	a	0.5	Styrol	25-75 ^a	60
7	b	0.5	Styrol	400 ^a	60
8	c	5	Styrol	0.2-4.0 ^c	25
9	d	1.5	Styrol	2.2 ^d	25
10	e	2	Styrol	6.1-24 ^e	60
11	f	3	Styrol	0-6.6 ^d	25

Tabelle 11: TOFs der katalytischen Hydrosilylierung von 1,1-Diphenylethylen (DPE) bzw. Styrol mit Phenylsilan. DMA_3Ln : Die Reaktionen wurden Lösungsmittelfrei durchgeführt; **a-f**: Die Reaktionen wurden in C_6D_6 durchgeführt. ^a TOF berechnet bei 25 % Umsatz eines der Substrate; ^b n.b. = nicht berechnet; ^c Keine Literaturangabe zu welchem Zeitpunkt die TOFs berechnet wurden; ^d TOF berechnet bei 99 % Umsatz eines der Substrate; ^e TOF berechnet bei 95 % bzw. 82 % Umsatz eines der Substrate.

4.1.4 (DIPP-nacnac)YbOH·(THF)

Lanthanoid(II)-hydroxid-Komplexe sind bisher nicht leicht zugänglich. Die homoleptischen Komplexe $\text{Eu}(\text{OH})_2$ und $\text{Sm}(\text{OH})_2$ wurden erst kürzlich in einer Ar-Matrix bei 6K isoliert^[232] bzw. konnten, durch elektrochemische Reduktion einer kationi-

schen $\text{Ln}(\text{III})$ Vorstufe als Niederschlag auf einer Elektrode detektiert werden.^[233] Das Fehlen an gut definierten, heteroleptischen Lanthanoid(II)-hydroxid-Komplexen ist auf die Synthesemethode zu dieser Verbindungsklasse zurückzuführen. Das erste gut definierte Hydroxid der Gruppe 3 konnte durch kontrollierte Hydrolyse einer Cp_3Y -Vorstufe bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ (Schema 58, a) synthetisiert werden.^[234] Die gesteuerte Hydrolyse von $\text{Ln}(\text{II})$ -Komplexen führte hingegen zur Reduktion von Wasser und die entsprechenden $\text{Ln}(\text{III})$ -hydroxid-Komplexe wurden in $>80\%$ Ausbeute erhalten (Schema 58, b).^[235] Interessanterweise führte die langsame Diffusion von Wasser in eine Lösung von Cp^*_2Sm in THF zu einem hoch symmetrischen, hexanuklearen $\text{Sm}(\text{III})$ -Cluster. (Schema 58, c).^[236]



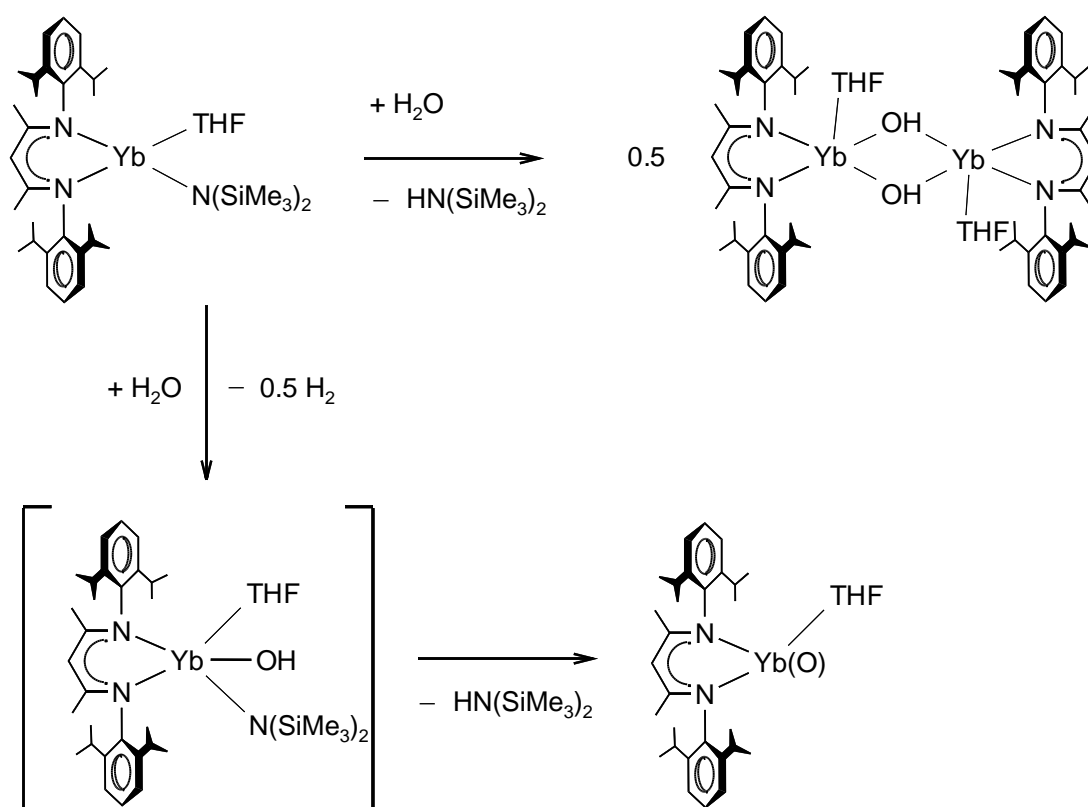
Schema 58: Darstellung von $\text{Ln}-\text{OH}$ -Komplexen.

Der Komplex $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaOH}\cdot\text{THF}$ konnte durch zwei verschiedene Methoden hergestellt werden (Vergl. Kapitel 3.1.1): 1. Durch langsame Diffusion von Wasser in eine Lösung von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2\cdot\text{THF}$ in Hexan (das Wasser wurde mit Hexan überschichtet um eine besonders langsame Diffusion von Wasser zu ermöglichen), wobei der $\text{Ca}-\text{OH}$ -Komplex kristallin ausfiel. 2. Durch Zugabe äquimolarer Mengen Wasser zu einer Lösung von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2\cdot\text{THF}$ bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in THF. Langsame Diffusion von Wasser in eine Lösung von $(\text{DIPP-nacnac})\text{YbN}(\text{SiMe}_3)_2\cdot\text{THF}$ in Hexan, führte zu allmählicher Entfärbung der zu Beginn intensiv violett gefärbten Lösung und Bildung eines weißen Niederschlags. Es war nicht möglich definierte Produkte aus dieser Reaktionsmischung zu isolieren. Die

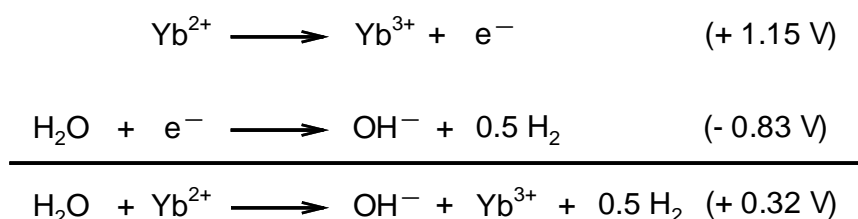
erhebliche Farbänderung und das paramagnetische Verhalten des Rohprodukts im ^1H -NMR ließen jedoch auf eine Oxidation zu einer $\text{Yb}(\text{III})$ -Spezies schließen. Wasser agiert wahrscheinlich als Oxidationsmittel, wodurch $\text{Yb}(\text{III})\text{-OH}$ -Intermediate gebildet werden (Schema 59), welche wiederum eine Vielzahl von Produkten durch Ligandaustausch ergeben können. Die Differenz von +0.32 V in der Gesamtreaktion von Yb^{2+} mit H_2O zeigt nach Schema 60, daß die Reaktion zu einem $\text{Yb}(\text{III})\text{-OH}$ -Intermediat thermodynamisch erlaubt ist. Nach der folgenden Gleichung entspricht dies einer Energie von ca. 62 kJ/mol (15 kcal/mol):

$$W = 2F \cdot \Delta E \text{ kJ/mol}$$

F = Faraday-Konstante (96485 C/mol), ΔE = Potentialdifferenz in V

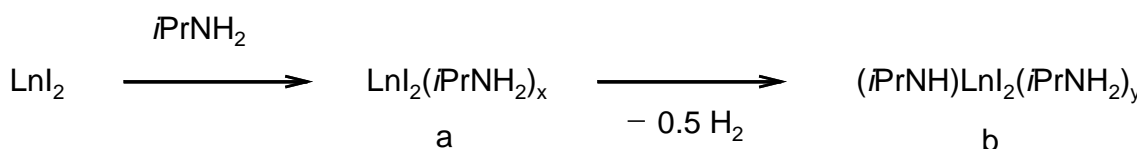


Schema 59: Reaktion von $(\text{DIPP-nacnac})\text{YbN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{THF}$ mit Wasser.



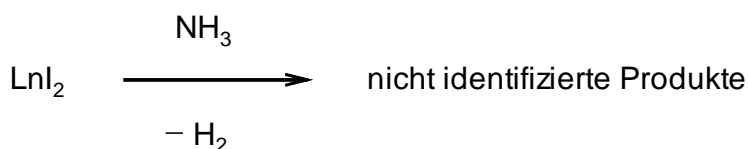
Schema 60: Redox-Potentiale für die Oxidation von Yb^{2+} bzw. Reduktion von Wasser.

Ähnliche Probleme traten auch bei der Reaktion von Ln(II)-halogeniden mit $i\text{PrNH}_2$ ^[237] bzw. NH_3 ^[58] auf (Schema 61). Isopropylamin bildet Komplexe mit LnI_2 , wobei die Stabilität dieser Komplexe im Einklang mit den Redoxpotentialen ist. Die Stabilität nimmt folglich in der Reihe $\text{Eu} > \text{Yb} > \text{Sm} > \text{Tm} > \text{Dy} > \text{Nd}$ ab. Im Fall von Dy und Nd kommt es in Lösung relativ schnell (unter der Bildung von Wasserstoff) zur Oxidation. Bei der Reaktion von LnI_2 mit NH_3 konnten keine Produkte isoliert werden. Die Entstehung von Wasserstoff lässt jedoch auf eine Oxidation schließen.



a: Ln = Nd, x = 5; Ln = Sm, Eu, Dy, Tm, Yb, x = 4

b: Ln = Nd, y = 4; Ln = Dy, y = 3



Ln = Nd, Dy, Tm

Schema 61: Reaktion von LnI_2 mit $i\text{PrNH}_2$ bzw. NH_3 .

Die Zugabe einer stöchiometrischen Menge Wasser zu einer auf -60°C gekühlten Lösung von $(\text{DIPP-nacnac})\text{YbN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{THF}$ in THF führte nicht zu einer Entfärbung. Es konnte durch Abkühlen einer konzentrierten toluolischen Lösung eine dunkelgrüne Verbindung auskristallisiert werden. Obwohl die intensive Farbe des Komplexes charakteristisch für Yb(II)-Spezies ist, waren die ^1H -NMR Signale einer

Lösung in C₆D₆ beträchtlich verbreitert, was auf die Anwesenheit von Yb(III) schließen lässt. Aufreinigung durch erneute Kristallisation ergab eine diamagnetische NMR Probe. Die Kristallstrukturanalyse (Abbildung 37) bestätigt die Isolation des heteroleptischen Ytterbium(II)-hydroxid-Komplexes. Die Verbindung kristallisiert als zentrosymmetrisches Dimer, in welchem die OH⁻-Ionen zwischen den Yb²⁺-Ionen verbrücken. Die Koordinationsgeometrie um die Ytterbiumionen entspricht einer verzerrten quadratischen Pyramide mit den Sauerstoffatomen (O2 und O2') in apikaler Position und den Stickstoffatomen (N1 und N2) sowie den Sauerstoffatomen (O1 und O1') in basaler Position.

Obwohl die Wasserstoffatome der Hydroxid-Funktionen nicht eindeutig lokalisiert werden konnten, gibt es hinreichend Anzeichen dafür, daß es sich bei diesem Komplex tatsächlich um das erste Ln(II)-hydroxid handelt und nicht um ein Oxid. (i) Die intensive Farbe und das diamagnetische Verhalten deuten auf eine Yb(II)-Spezies hin. (ii) Der Komplex kristallisiert isomorph zu einer der beiden (DIPP-nacnac)CaOH·THF Modifikationen (Tabelle 12). Aus Toluol kristallisieren beide in einem triklinen Kristallsystem mit ähnlichen Zellparametern und jeweils einem zentrosymmetrischen Dimer und einem Toluol Molekül in der Einheitszelle. Die Bindungsabstände und Bindungswinkel sind ebenfalls sehr ähnlich. (iii) Die Yb–N-Bindungslängen (Mittelwert: 2.445(6) Å) sind wesentlich länger als in ähnlichen β-Diketiminat-Komplexen mit Yb(III) (Bereich: 2.27–2.33 Å).^[238] (iv) Der Komplex (DIPP-nacnac)YbOH·THF wurde vollständig durch 2D-NMR Spektroskopie charakterisiert. Fast alle chemischen Verschiebungen der ¹H-NMR Signale sind nahezu identisch mit denen im entsprechenden Ca–OH-Komplex. Lediglich die OH-Funktion zeigt eine geringfügig unterschiedliche Verschiebung zu tieferem Feld (–0.23 ppm; –0.78 ppm im Falle von Ca). Ebenfalls sind charakteristische ¹⁷¹Yb-Satelliten (²J_{Yb–H} = 10.5 Hz) zu erkennen.

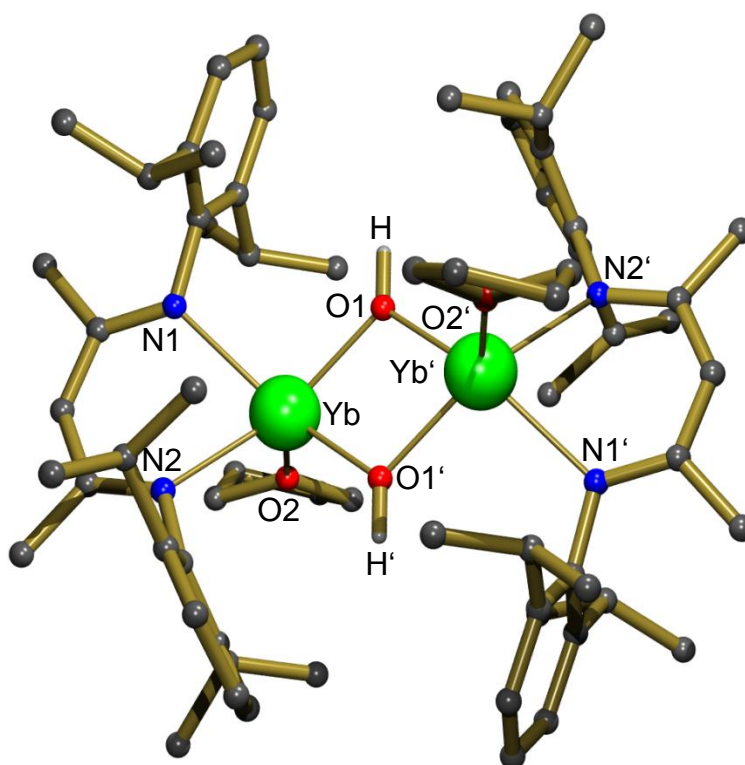
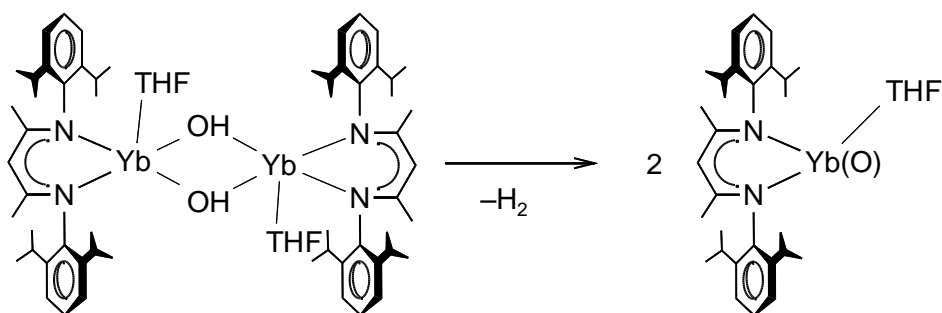


Abbildung 37: Kristallstruktur von (DIPP-nacnac)YbOH·THF. Alle Wasserstoffatome, außer dieser der Hydroxid-Funktionen, sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Parameter	Ca–OH (Modifikation A)	Ca–OH (Modifikation B)	Yb–OH
a (Å)	48.190(5)	12.6659(9)	12.6955(15)
b (Å)	12.595(1)	12.7083(9)	12.7651(15)
c (Å)	22.291(2)	13.2977(10)	13.3877(14)
α (°)	90	98.423(6)	97.950(7)
β (°)	102.850(6)	113.730(5)	114.063(7)
γ (°)	90	110.982(6)	111.239(7)
V (Å ³)	13191(2)	1720.6(2)	1739.1(3)
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Asymmetrische Einheit	1 Dimer	1 halbes Dimer über i	1 halbes Dimer über i
Co-Lösungsmittel		1 halbes Toluol über i	1 halbes Toluol über i
M–OH Bereich (Å)	2.209(2)-2.228(2)	2.221(2)-2.230(4)	2.264(6)-2.265(5)
M–OH Mittelwert (Å)	2.219(2)	2.226(3)	2.265(6)
M–O Bereich (THF) (Å)	2.372(1)-2.449(1)	2.414(3)	2.403(6)
M–N Bereich (Å)	2.414(2)-2.426(1)	2.419(3)-2.422(3)	2.433(5)-2.447(6)

Tabelle 12: Zellparameter und ausgewählte Bindungslängen für (DIPP-nacnac)MOH·THF; M = Ca, Yb.

Eine benzolische Lösung des Yb(II)-hydroxid-Komplexes ist beträchtlich stabiler als der entsprechende Yb(II)-hydrid-Komplex. Zwei Stunden bei 75 °C führten zu keiner merklichen Zersetzung. Längeres Erhitzen führte allmählich zu einer Linienverbreiterung der Signale im ¹H-NMR Spektrum. Eine Zersetzung des Yb(II)-hydroxid-Komplexes zu einem Yb(III)-oxid könnte möglich sein (Schema 62).



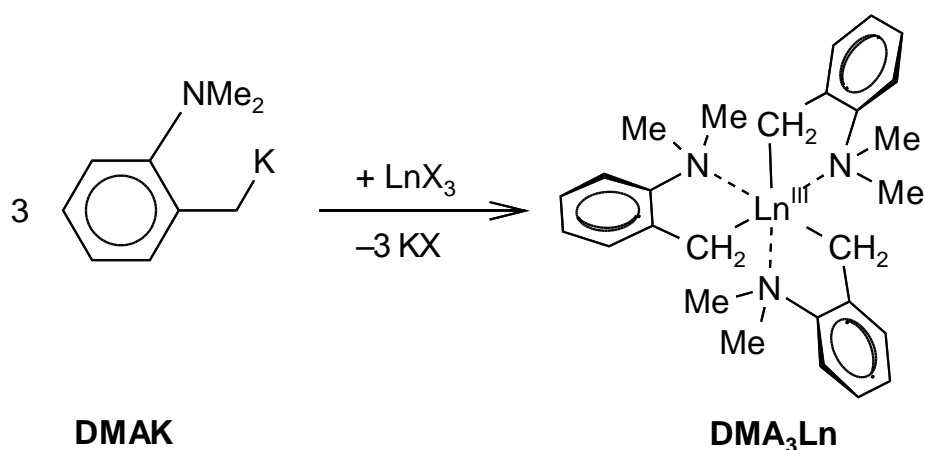
Schema 62: Zersetzung des Yb^{II}-OH-Komplexes zu einer Yb^{III}-Spezies.

5 Sterisch anspruchsvolle Cp-Liganden in der Lanthanoidchemie

5.1 Ergebnisse und Diskussion

5.1.1 Synthese benzyllischer Ln³⁺-Komplexe

Entsprechend der von Harder *et al.* beschriebenen Synthese von DMA₃Ln (DMA = *o*-NMe₂-C₆H₄CH₂; Ln = Y, La)^[239] wurden die folgenden Komplexe synthetisiert:



Schema 63: Synthese von DMA₃Ln Komplexen (Ln = Nd, Sm, Dy, Ho, Yb, Tm; X = Cl, Br, I; DMA = *o*-NMe₂-C₆H₄CH₂).

Wie erwartet kristallisieren diese Komplexe isomorph zu dem von Harder beschriebenen DMA₃Y- bzw. DMA₃La-Komplex. Die Kristallstrukturen (Abbildung 38) zeigen die typische Schaufelrad-Struktur mit einer prismatischen Koordination der Metallzentren.

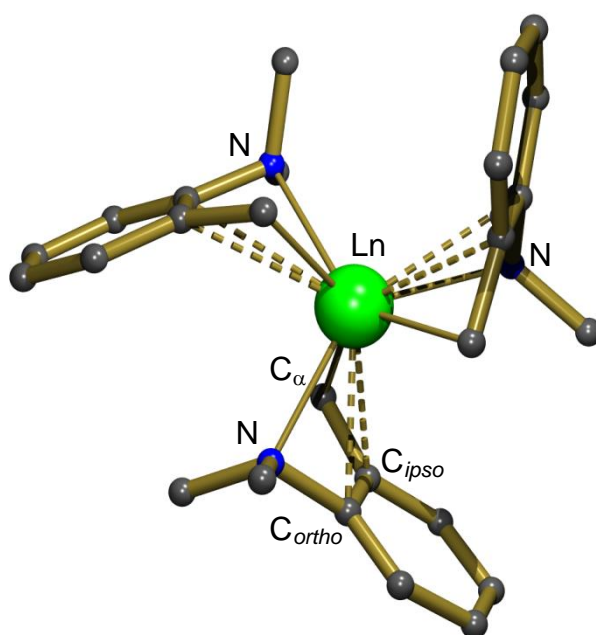


Abbildung 38: Allgemeines Strukturmotiv der Serie DMA_3Ln (Hier gezeigt: DMA_3Yb). Alle Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

In Tabelle 13 sind ausgewählte geometrische Parameter der DMA_3Ln Komplexe zusammengefasst. Die $\text{Ln}-\text{C}_\alpha$ - und $\text{Ln}-\text{N}$ -Bindungslängen nehmen linear mit ansteigendem Ionenradius zu (Abbildung 39). Der Unterschied von $0.226(3) \text{ \AA}$ zwischen der längsten ($\text{Ln} = \text{La}$) und der kürzesten ($\text{Ln} = \text{Yb}$) $\text{Ln}-\text{C}_\alpha$ Bindung ist geringfügig größer als der Unterschied der Ionenradien von La und Yb (0.164 \AA). Andererseits stimmt die Differenz der längsten und kürzesten $\text{Ln}-\text{N}$ -Bindung ($0.150(3) \text{ \AA}$) gut mit der entsprechenden Differenz der Ionenradien (0.164 \AA) überein. Die ausgeprägte Zunahme der $\text{Ln}-\text{C}$ -Bindungslänge mit zunehmender Ionengröße ist auf einen Haptizitätsanstieg für die größeren Lanthanoide zurückzuführen. Die Tabelle 13 zeigt, daß der $\text{Ln}-\text{C}_{\text{ring}}$ -Abstand (definiert als der durchschnittliche Abstand von $\text{Ln}-\text{C}_{\text{ipso}}$ und $\text{Ln}-\text{C}_{\text{ortho}}$) im Falle von DMA_3La nur 9.4 % länger als die $\text{Ln}-\text{C}_\alpha$ -Bindung ist. Im Falle von DMA_3Yb sind es hingegen 17.1 %. Ein weiterer zu beobachtender Trend in dieser Serie ist die Zunahme des $\text{C}_\alpha-\text{Ln}-\text{N}$ -Winkels ("bite angle") mit abnehmendem Ionenradius der Metalle. Die zwei Parameter, welche mit der Delokalisierung der negativen Ladung von dem benzylichen C_α -Kohlenstoff in den Ring (die Bindungslänge $\text{C}_\alpha-\text{C}_{\text{ipso}}$ sowie der endocyclische Winkel an C_{ipso}) verbunden sind, unterscheiden sich innerhalb der DMA_3Ln -Serie nicht merklich. Ein Vergleich dieser Werte des größten Metallions (La^{3+}) mit denen des kleinsten (Yb^{3+})

DMA ₃ Ln	IR (Å) ^a	Ln-C _α	Ln-N	Ln-C _{ring} ^b	C _α -Ln-N	C _α -C _{ipso}	C _{ortho} -C _α -C' _{ortho}
La	1.032	2.645(3)	2.669(2)	2.894(2)	64.7(1)	1.432(4)	115.0(2)
Nd	0.983	2.567(3)	2.647(2)	2.855(3)	66.2(1)	1.442(4)	115.4(3)
Sm	0.958	2.531(4)	2.626(3)	2.841(4)	66.9(1)	1.438(5)	114.9(3)
Dy	0.912	2.470(3)	2.577(2)	2.828(2)	68.5(1)	1.447(4)	115.7(2)
Ho	0.901	2.476(3)	2.563(3)	2.824(3)	68.4(1)	1.432(4)	115.4(3)
Y	0.900	2.472(3)	2.566(3)	2.822(3)	68.8(1)	1.445(4)	115.1(3)
Yb	0.868	2.419(3)	2.549(3)	2.833(3)	69.4(1)	1.454(5)	115.5(3)

Legend:
◆ Ln-C
■ Ln-N

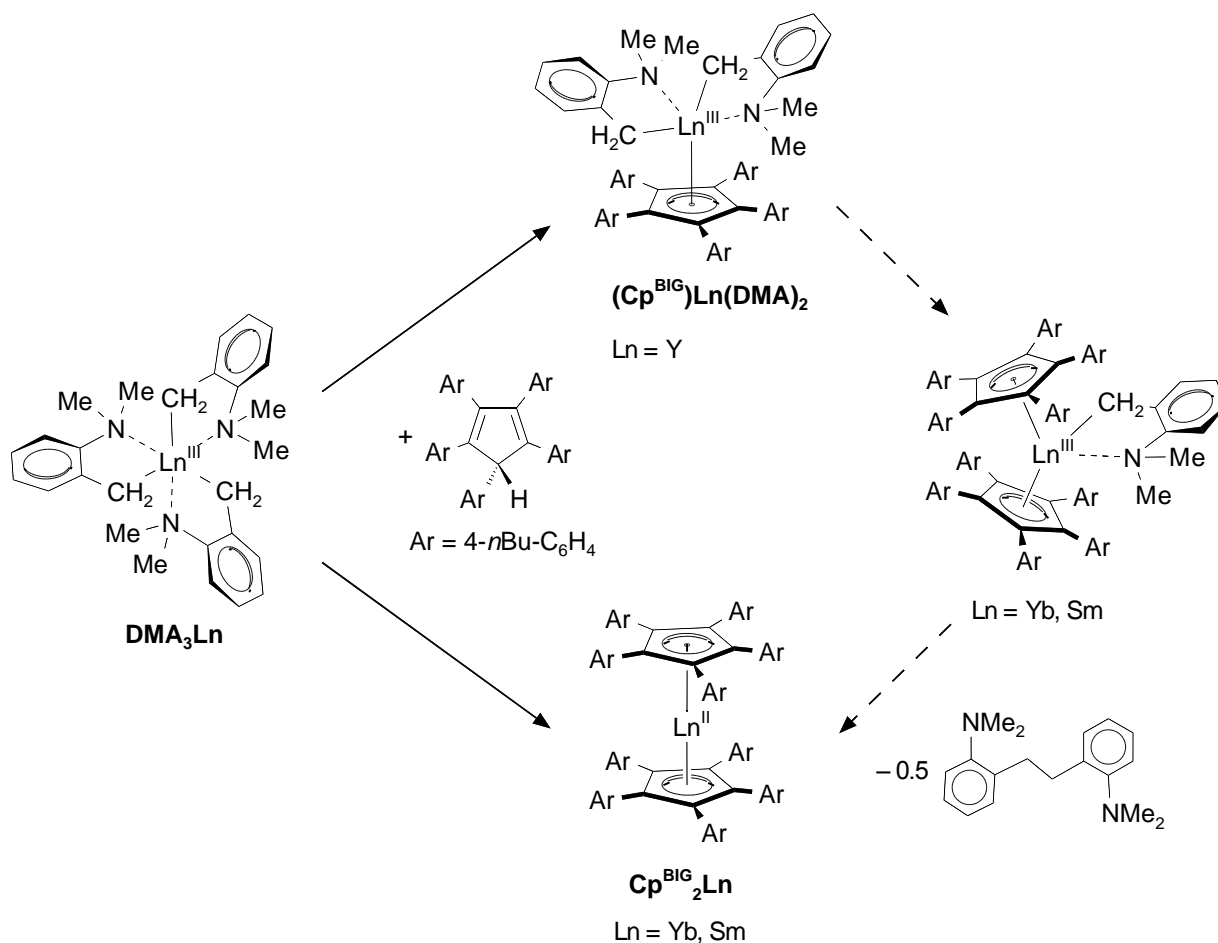
Ionenradius für achtfach koordinierte Ionen (Å)	Ln-C Bindungslängen (Å)	Ln-N Bindungslängen (Å)
0,865	2,42	
0,895	2,475	2,55
0,905		2,565
0,91	2,47	
0,915		2,58
0,96	2,53	2,625
0,985	2,57	2,65
1,035	2,645	2,67

Abbildung 39: Lineare Korrelation zwischen Ionenradius und Ln-C $_{\alpha}$ -bzw. Ln-N-Bindungslänge.

Alle DMA_3Ln -Komplexe sind sehr gut in aromatischen Lösungsmitteln löslich und gegenüber thermischer Zersetzung besonders stabil: Erhitzen toluolischer Lösungen dieser Komplexe für ca. 18 Std. auf 75 °C führte nur zu einer geringen Zersetzung der DMA_3Ln -Komplexe (die Bildung von ca. 5 % DMA-H wurde beobachtet). Bei RT hingegen können die toluolische Lösungen dieser Komplexe über Monate gelagert werden wobei nur eine vernachlässigbar kleine Zersetzung eintritt. Die enorme Stabilität der DMA_3Ln -Komplexe ist vermutlich auf die intramolekulare Koordination der Me_2N -Substituenten zurückzuführen.

5.1.2 Reaktionen von DMA_3Ln mit $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$

Die Reaktion von $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$ mit DMA_3Y (Schema 64) ergab den Halb-Sandwich-Komplex $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Y}(\text{DMA})_2$ in Form von farblosen, nadelförmigen Kristallen (Ausbeute: 31 %).



Schema 64: Reaktion von $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$ mit DMA_3Ln -Komplexen.

Die Verbindung kristallisiert als Monomer (Abbildung 40) ohne offensichtliche Symmetrie. Ausgewählte geometrische Parameter sind in Tabelle 14 dargestellt. Der benzyliche Ligand chelatisiert das Metallatom über die Atome C $_{\alpha}$ und N. Der N–Y–C $_{\alpha}$ -Winkel (Mittelwert: 68.4(2) °) ist in der Größenordnung des entsprechenden Winkels im DMA $_3$ Y (68.8(1) °). Der mittlere Y–C $_{\alpha}$ -Abstand beträgt 2.446(7) Å und ist ebenfalls gut vergleichbar mit dem entsprechenden Abstand im DMA $_3$ Y (2.472(3)). Im Gegensatz zum DMA $_3$ Y gibt es in dem Komplex [Cp^{BIG}Y(DMA) $_2$] keine Wechselwirkung mit den Atomen C $_{ipso}$ bzw. C $_{ortho}$. Dies liegt wahrscheinlich an dem sterischen Anspruch des Ar $_5$ C $_5$ -Liganden, welcher η^5 an das Y^{III}-Ion koordiniert (2.753(6) Å – 2.804(6) Å; Mittelwert: 2.779(6) Å).

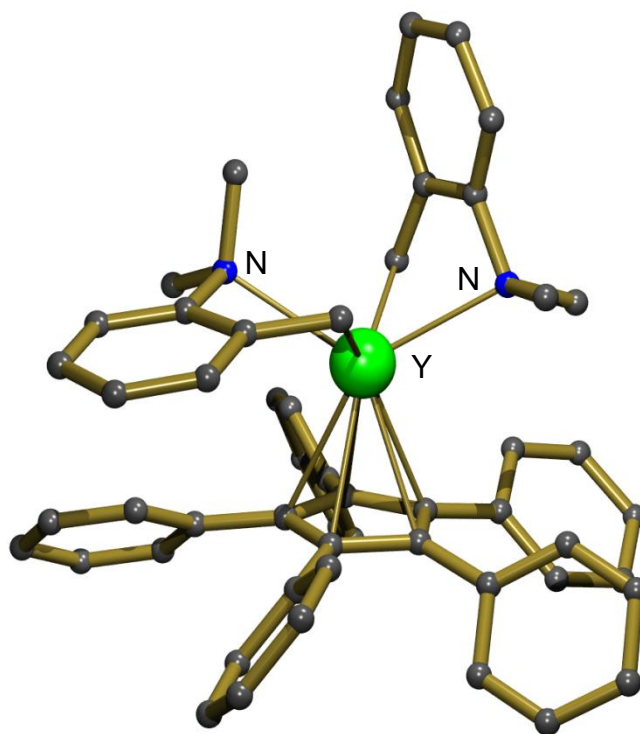


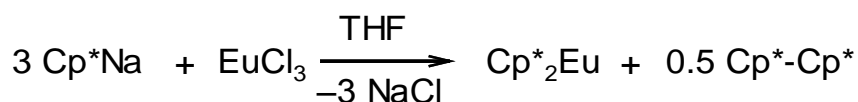
Abbildung 40: Kristallstruktur von (Cp^{BIG})Y(DMA) $_2$. Alle Wasserstoffatome und *n*Bu-Gruppen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

	$[\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Y}(\text{DMA})_2]$	DMA_3Y
Mittelwert: $\text{Y}-\text{C}_\alpha$	2.446(7)	2.472(3)
Mittelwert: $\text{Y}-\text{C}_{\text{ring}}^{\text{a}}$	3.127(7)	2.822(3)
Mittelwert: $\text{Y}-\text{N}$	2.594(6)	2.566(3)
Mittelwert: $\text{Y}-\text{C}_{\text{ring}}^{\text{b}}$	2.779(6)	

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen (Å) von $[\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Y}(\text{DMA})_2]$ und DMA_3Y . ^a Durchschnittlicher Kontakt zu den beiden Ringatomen C_{ipso} und C_α des Benzyliliganden. ^b Durchschnittlicher Kontakt zu den C-Atomen des Cp-Liganden.

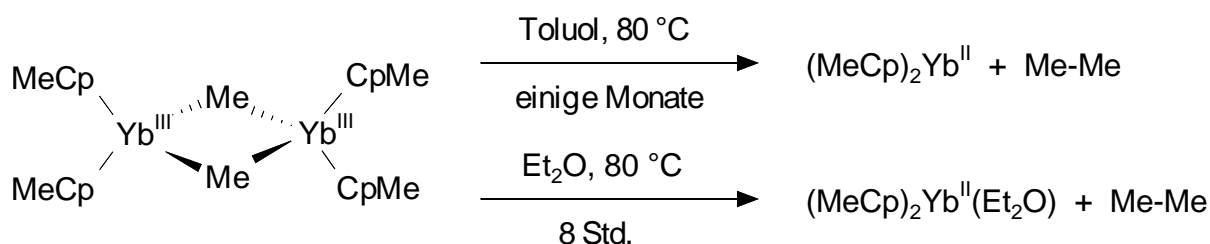
Die Analoge Reaktion von DMA_3Yb mit $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$ (Schema 64) resultierte jedoch in einer spontanen Reduktion zu dem Yb^{II} -Metallocen $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Yb}$, welches in Form von grünen Blöcken kristallisierte (Ausbeute: 22 %; Die Ausbeute konnte bei Verwendung der richtigen Stöchiometrie auf 36 % erhöht werden).

Spontane Reduktion von Ln^{III} -Ionen ist für Eu^{III} leicht zu realisieren ($\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$: $E_{1/2} = -0.35 \text{ V}$)^[240] und wurde bereits in einigen Fällen beobachtet.^[241-243] So führte die Reaktion von Cp^*Na mit EuCl_3 zur Bildung von Cp^*_2Eu und dem Kopplungsprodukt Cp^*-Cp^* (Schema 65).^[241]



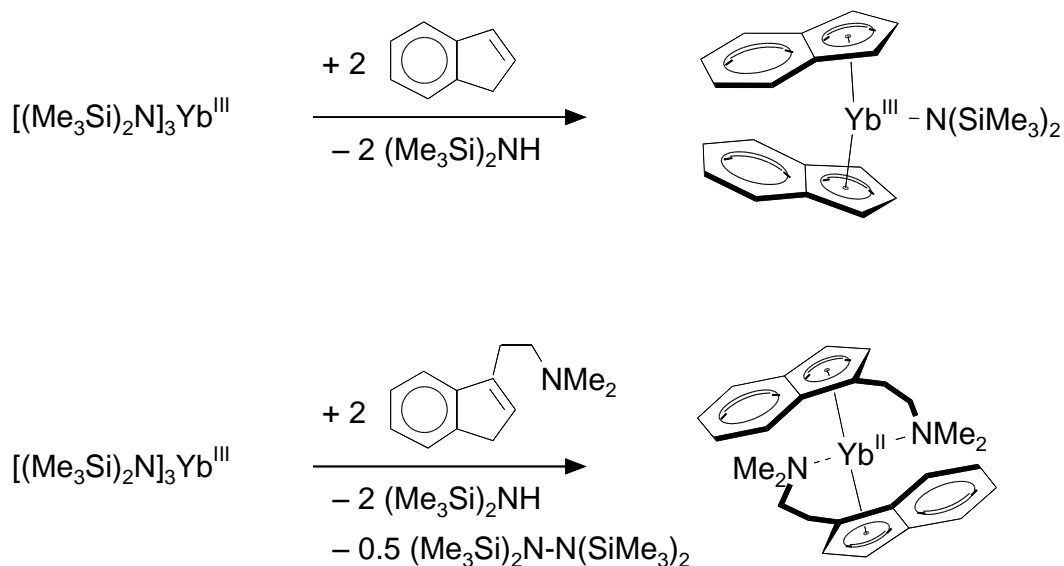
Schema 65: Spontane Reduktion von Eu^{3+} zu Eu^{2+} .

Die spontane Reduktion von Yb^{III} ist weniger leicht zu bewerkstelligen ($\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$: $E_{1/2} = -1.15 \text{ V}$)^[240] wurde jedoch ebenfalls bereits beobachtet.^[244,245] Die Zersetzung des Dimers $[(\text{MeH}_4\text{C}_5)_2\text{YbMe}]_2$ zu dem Yb^{II} -Metallocen (Schema 66) ist in Toluol eine äußerst langsame Reaktion.^[244] Die Reaktionszeit kann durch Zugabe von Diethylether als koordinierendes Lösungsmittel allerdings beträchtlich reduziert werden (50 % Umsatz nach 8 Std. bei 80 °C in einem Druckbehälter).^[244]



Schema 66: Spontane Reduktion von Yb^{3+} zu Yb^{2+} .

Die Relevanz von Lewis-Basen im Bezug auf eine spontane Reduktion von Yb^{III} wird auch durch folgendes Beispiel akzentuiert: Die Reaktion von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Yb}^{\text{III}}$ mit zwei Äquivalenten Inden ergab das erwartete Yb^{III} -Produkt (Schema 67). Die Reaktion mit einem Inden Derivat, welches eine chelatisierende Me_2N -Gruppe trägt, resultierte allerdings in einer vollständigen Reduktion des Metallzentrums (Schema 67).^[245] Obwohl nicht ganz klar ist wieso die Anwesenheit einer koordinierenden Lewis-Base zu einer spontanen Reduktion des Yb^{III} führt, könnte eine mögliche Ursache in dem größeren Ionenradius von Yb^{II} liegen, welches eine zusätzliche Koordination einer Lewis-Base bevorzugt (Für achtfach koordinierte Ionen: Yb^{3+} 0.985 Å, Yb^{2+} 1.14 Å).^[208]

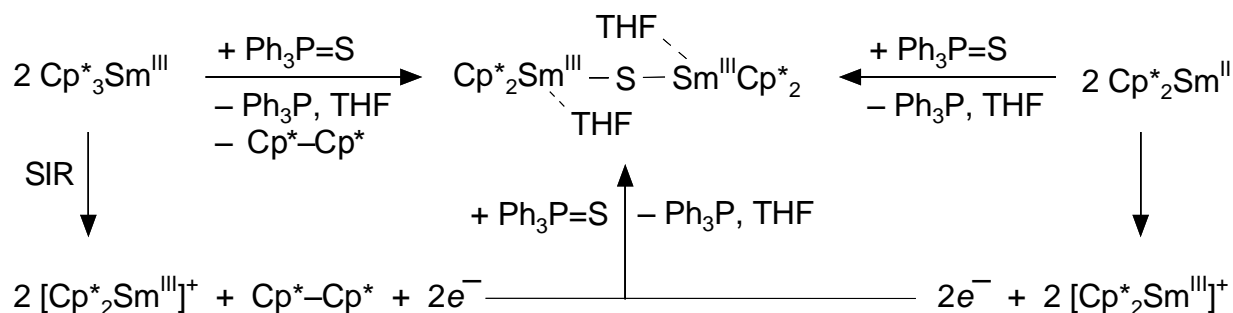


Schema 67: Reaktion von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Yb}^{\text{III}}$ mit Inden und einem Inden Derivat.

Folglich wurde die Reaktion von DMA_3Sm mit $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$ untersucht und auch in diesem Fall kommt es zu einer spontanen Reduktion des Sm^{III} . Das Samarocen mit dem Metall in seiner hoch reaktiven Oxidationsstufe +2 konnte in Form von rot-

braunen Kristallen isoliert werden (Ausbeute: 36 %). Die Instabilität von Sm^{II} -Ionen gegenüber Oxidation ist gut bekannt ($\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$: $E_{1/2} = -1.55 \text{ V}$).^[240] SmI_2 wird als vielseitiges Reduktionsagens in der organischen Synthese eingesetzt.^[98,99] Cp^*_2Sm ist sogar in der Lage N_2 zu reduzieren.^[246] In diesem Kontext ist die spontane Reduktion der Sm^{III} -Vorstufe zu dem Samarocen $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Sm}$ besonders bemerkenswert.

Der Mechanismus für diese Reduktion ist nicht ganz klar. In Analogie zu der Reaktion mit DMA_3Y (Schema 64) könnte der erste Schritt die Bildung des Halb-Sandwich-Komplexes $[\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Ln}(\text{DMA})_2]$ sein. Im zweiten Schritt könnte der Komplex $[(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Ln}(\text{DMA})]$ entweder durch Reaktion mit $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$ oder durch einen Ligandenaustausch entstehen (Schema 64). Aus sterischen Gründen kommt es daraufhin zu einer spontanen Reduktion und der Bildung des Metallocens $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Sm}$), sowie dem $o\text{-NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\cdot$ Radikal. Dieser Mechanismus wird durch die Detektion signifikanter Mengen des Kopplungsprodukts ($o\text{-NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$)₂ in der Mutterlauge gestützt. Der Mechanismus wird auch durch die etablierten Arbeiten von Evans *et al.* gestützt, welche die sterisch induzierte Reduktion (SIR) an sterisch überladenen Cp^*_3Sm beschreiben.^[247,248] Der letztere Komplex zeigt die gleiche Redoxaktivität wie Cp^*_2Sm (Schema 68).^[249] Die Funktion des Cp^*_3Sm als Reduktionmittel ist in einer Oxidation des Cp^* -Anions zu dem entsprechenden Kupplungsprodukt $\text{Cp}^*\text{-Cp}^*$ begründet. Die hier beschriebene spontane Reduktion von Sm^{III} zu dem Samarocen $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Sm}$ gewährt möglicherweise einen Einblick in den Mechanismus der sterisch induzierten Reduktion (SIR). Anstelle des postulierten $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}^{\text{III}}]^+$ könnten auch transiente Ln^{II} -Intermediate eine Rolle spielen. In diesem Kontext sollte auch insbesondere die Arbeit von Lappert *et al.* zur Synthese und Charakterisierung eines La^{II} -Komplexes genannt werden.^[250]



Schema 68: Reduktion von $\text{Ph}_3\text{P=S}$ durch Cp^*_3Sm (SIR) bzw. Cp^*_2Sm .

Berücksichtigt man den sterischen Anspruch des Cp^{BIG} -Liganden scheint es offensichtlich zu sein, daß die treibende Kraft der spontanen Reduktion des Sm^{III} im $[(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Sm}^{\text{III}}(\text{DMA})]$ in einer sterischen "Überfrachtung" begründet ist. Andererseits ist der Komplex $[(\eta^3\text{-Ph}_5\text{C}_5)_2\text{W}=\text{O}]$ (Abbildung 41), ein Komplex mit einem viel kleineren Metall (für sechsfach koordinierte Ionen: W^{4+} 0.66 Å, Sm^{3+} 0.958 Å),^[208] durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert worden.^[251] Folglich kann die treibende Kraft der spontanen Reduktion in Schema 64 auch zum Teil an der höheren Basizität des Benzyl-Anions im Vergleich zum Cp^* -Anion liegen, wodurch eine Oxidation erleichtert wird. In diesem Zusammenhang sollte erwähnt werden, daß eine erst kürzlich beschriebene Synthesemethode für Cp^*_3Sm auf eine umgekehrte SIR, welche auf die Oxidation von Cp^*_2Sm durch Reduktion von Cp^*-Cp^* (Schema 69) basiert, beschrieben wurde.^[252] Dieser Befund impliziert, daß der erste Schritt der SIR im Cp^*_3Sm ein Gleichgewicht ist, welches stark auf der Seite von Cp^*_3Sm liegt.

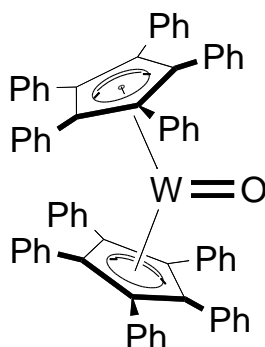
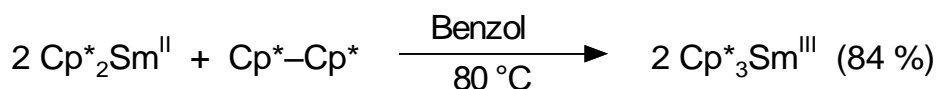


Abbildung 41: $(\eta^3\text{-Ph}_5\text{C}_5)_2\text{W}=\text{O}$



Schema 69: Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{Sm}^{\text{II}}$ mit Cp^*-Cp^* .

Ein weiterer wichtiger Aspekt bezüglich der treibenden Kraft der spontanen Ln^{III} -Reduktion könnte in der beträchtlichen Stabilität des $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Ln}$ -Komplexes liegen. Obwohl die Bildung dieser sterisch "überfrachteten" Komplexe auf den ersten Blick ungünstig erscheint, gewährt eine detaillierte Betrachtung der Kristallstruktur dieser Systeme eine mögliche Erklärung für die ungewöhnliche Stabilität.

Die Metallocene $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Yb}, \text{Sm}$) kristallisieren isomorph in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit dem Metallion auf einem Inversionszentrum (Abbildung 42).

Trotz der vielen *n*-Bu-Substituenten sind die Strukturen überraschend gut geordnet und von guter Qualität. Die propellerartigen Liganden greifen wie Zahnräder ineinander. Die Metalle sind nahezu perfekt η^5 , η^5 gebunden (Tabelle 15). Nennenswert ist jedoch, daß für die schwereren Atome ungewöhnlich große Fehlordnungen, parallel zu den Ringflächen, beobachtet werden (Abbildung 43). Diese Anisotropie, welche im Calcocen nicht besonders ausgeprägt ist, ist vor allem für das Samarocen (trotz Messung bei tieferer Temperatur) beachtenswert. Dies impliziert eine schwache Abweichung von der η^5 -Koordination.

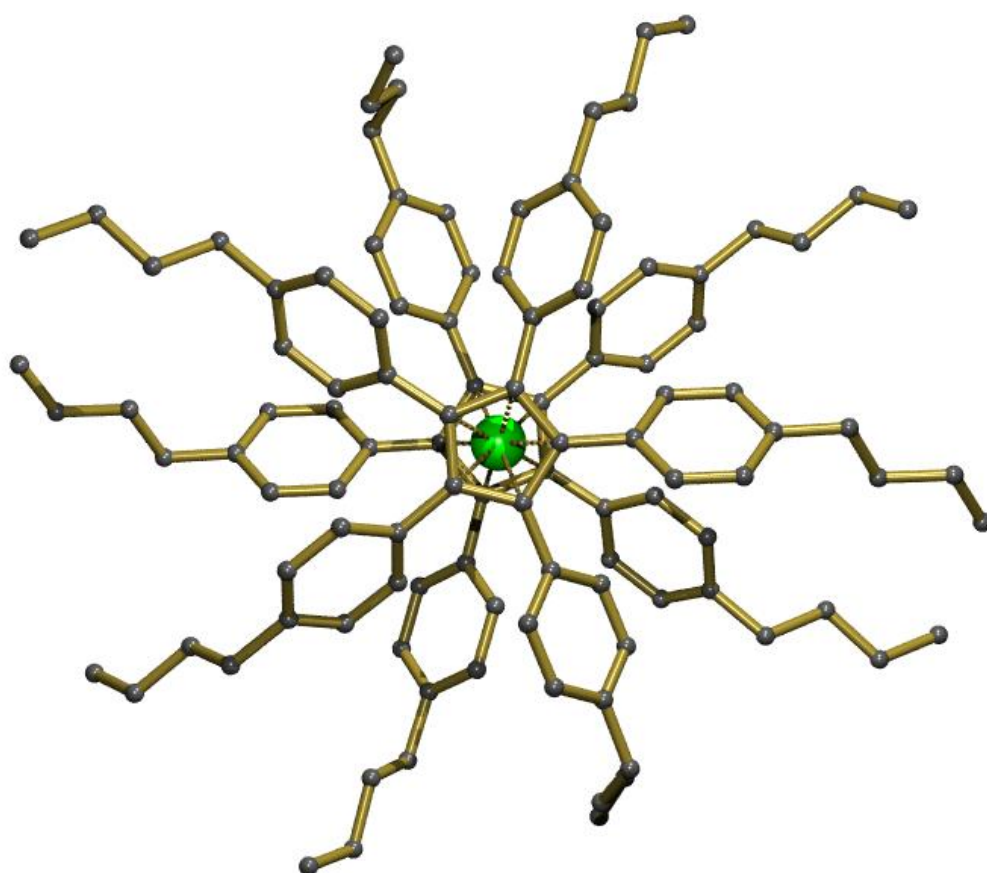


Abbildung 42: Allgemeines Strukturmotiv der Serie $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Yb}, \text{Sm}$; Hier gezeigt: $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Yb}$). Alle Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Complex	M–Cp _{center}	M–C	H...C	∠C–H...C
[(Ph ₅ C ₅) ₂ Fe]	1.724(8)	2.04(2) – 2.19(2) [2.12(2)]	2.34 – 2.50 [2.41]	162 – 177 [173]
[(Ph ₅ C ₅) ₂ Ni] ⁺	1.838(2)	2.188(5) – 2.229(5) [2.204(5)]	2.39 – 2.47 [2.43]	144 – 177 [167]
[(Ph ₅ C ₅) ₂ Cr] ⁺	1.932(3)	2.268(5) – 2.302(5) [2.281(5)]	2.41 – 2.51 [2.45]	149 – 179 [168]
[(Ph ₅ C ₅) ₂ W] ⁺	2.018(2)	2.345(6) – 2.371(6) [2.357(6)]	2.45 – 2.53 [2.49]	169 – 175 [171]
[(Cp ^{BIG}) ₂ Ca]	2.3561(1)	2.643(1) – 2.661(1) [2.651(1)]	2.51 – 2.65 [2.58]	153 – 159 [155]
[(Cp ^{BIG}) ₂ Yb]	2.382(1)	2.666(2) – 2.679(2) [2.673(2)]	2.54 – 2.67 [2.61]	152 – 158 [154]
[(Ph ₅ C ₅) ₂ Sn]	2.401(3)	2.686(7) – 2.705(7) [2.691(7)]	2.63 – 2.77 [2.68]	150 – 164 [160]
[(Cp ^{BIG}) ₂ Sm]	2.5050(8)	2.779(2) – 2.791(2) 2.782(2)	2.61 – 2.74 [2.67]	152 – 158 [154]

Tabelle 15: Alle Distanzen sind in Å, Winkel in ° und Durchschnittswerte in Klammern angegeben.

Die schwereren Erdalkali- und Ln^{II}-Metallocene zeigen normalerweise ungewöhnlich gewinkelte Strukturen (Abbildung 44).^[42,61,62,253-256] Diese Abwinklung ist auf eine Abstoßung der Rumpfelektronen des Metalls mit der Elektronendichte der Liganden zurückzuführen. Es folgt eine Polarisierung der Elektronen des Metalls wodurch eine stabilisierende Wechselwirkung mit den Ligandenelektronen resultiert (Abbildung 45). Darüber hinaus kommt es in der gewinkelten Struktur zu einer stabilisierenden Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Methylgruppen (Abbildung 45). In den Cp^{BIG}-Metallocenen sind die Cp-Ringe zwar parallel angeordnet, jedoch wird eine Abwinklung der Cp_{center}–M–Cp_{center}-Einheit beobachtet (Abbildung 46). Folglich besteht auch in diesen Komplexen eine Stabilisierung durch Polarisierung der Metalle. Parallele Liganden mit gewinkelten C–M–C-Einheiten wurden bereits in dem Komplex [(Me₃Si)₃C]₂Ca beobachtet.^[6]

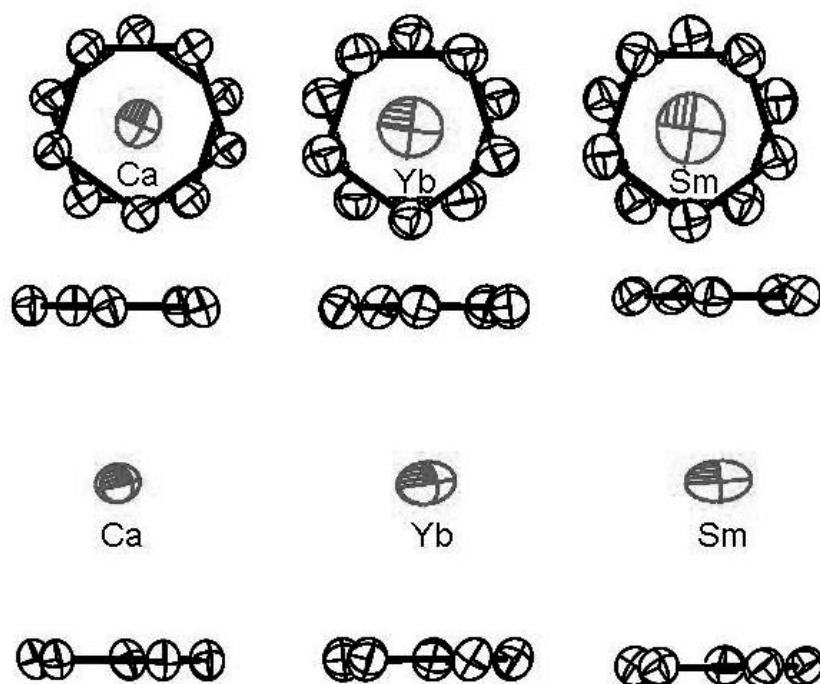


Abbildung 43: ORTEP Darstellungen (Drauf- und Seitenansicht mit 50 % Wahrscheinlichkeit) für Ausschnitte der Kristallstrukturen $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Ca}$ ($-70\text{ }^\circ\text{C}$), $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Yb}$ ($-70\text{ }^\circ\text{C}$) und $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Sm}$ ($-100\text{ }^\circ\text{C}$).

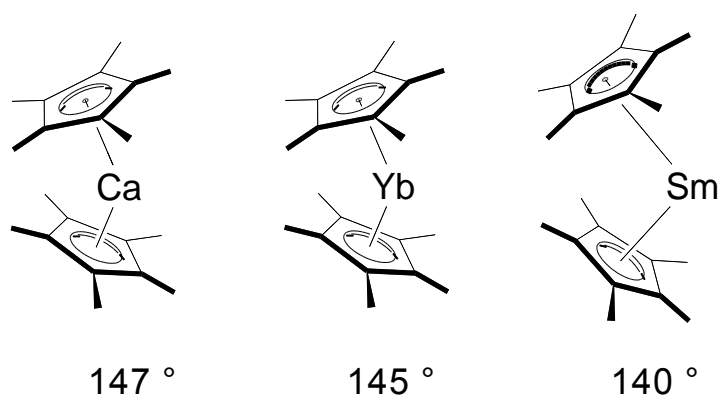


Abbildung 44: Gewinkelte Strukturen von Cp^*_2M ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Yb}, \text{Sm}$).

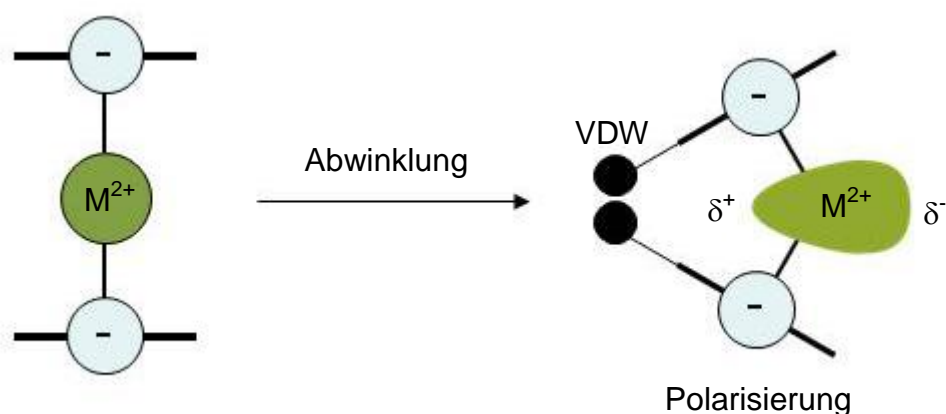


Abbildung 45: Polarisationsmodell für Cp^*_2M . VDW = Stabilisierende Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Methylgruppen.

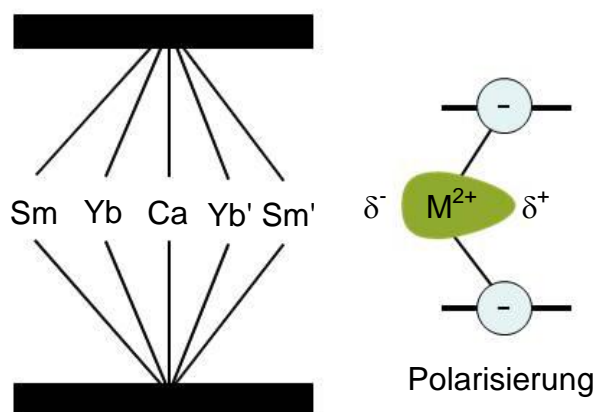


Abbildung 46: Polarisationsmodell für $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{M}$.

Die durchschnittliche M–C-Bindung im $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{M}$ (Tabelle 15) ist gut mit denen analoger Cp^*_2M -Komplexe vergleichbar: $\text{M} = \text{Ca}$ 2.64(1) Å;^[42] $\text{M} = \text{Yb}$ 2.665(3) Å;^[255] $\text{M} = \text{Sm}$ 2.79(1) Å.^[256] Da die letzteren Metallocene gewinkelte Strukturen aufweisen und sich der Cp^* -Ligand substantiell von dem Ar_5C_5 -Liganden unterscheidet (die elektronischen Effekte sind genau umgekehrt: Der Ar_5C_5 -Ligand ist in der Lage eine negative Ladung über die Phenylringe zu delokalisieren), ist diese Übereinstimmung als eher zufällig anzusehen. Die durchschnittliche Yb–C-Bindungslänge im $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Yb}$ (2.673(2) Å) ist signifikant kürzer als diese in dem Komplex $[(\eta^5\text{-Ph}_5\text{C}_5)\text{Yb}(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{THF})]_2$ (2.726(7) Å),^[257] und gut vergleichbar mit der durchschnittlichen Yb–C-Bindungslänge des erst kürzlich berichteten Komplexes $(\text{Ph}_5\text{C}_5)_2\text{Yb}$ (2.665(2) Å).^[258]

Eine Besonderheit könnte allerdings maßgeblich zu der ungewöhnlichen Stabilität der $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{M}$ -Komplexe beitragen. In allen Strukturen wurden kurze Abstände zwischen einem o-H-Atom eines Liganden mit einem o-C-Atom eines weiteren Liganden beobachtet (Abbildung 47). Diese interligand Kontakte sind in allen $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{M}$ -Komplexen beträchtlich kürzer als die Summe der Van-der-Waals Radien für Kohlenstoff und Wasserstoff (2.90 Å), was eine $\text{C-H}\cdots\text{C}(\pi)$ Wechselwirkung indiziert. Die durchschnittlichen Abstände sind 2.68(1) Å ($\text{M} = \text{Ca}$), 2.74(2) Å ($\text{M} = \text{Yb}$) und 2.78(2) Å ($\text{M} = \text{Sm}$); die Aryl-Wasserstoffatome sind verfeinert worden. Diese Abstände sind sogar noch kürzer wenn alle C-H-Abstände auf 1.08 Å fixiert werden (Tabelle 15). Dieser Abstand ist mittels Neutronenbeugung bestimmt worden und folglich realistischer als der durch Röntgenbeugung ermittelte C-H-Abstand. Letztere sind häufig mit großen Fehlern behaftet und die Bindungsabstände sind systematisch zu kurz. Die beobachteten $\text{H}\cdots\text{C}$ -Kontakte sind von vergleichbarer Länge mit den $\text{C-H}\cdots\text{C}(\text{Cp}^-)$ -Wechselwirkungen der Salze $[\text{R}_4\text{P}^+][\text{Cp}^-]$, welche das "nackte" Cp^- Anion beinhalten.^[259] Begleitend große C-H \cdots C-Winkel (Tabelle 15) indizieren eine energetisch bevorzugte Wechselwirkung. Derartige, nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen, welche von der Wechselwirkung eines $\text{C}^{\delta-}\text{-H}^{\delta+}$ -Dipols mit einem Aryl- π -System herrühren sind bekannt^[259-263] und beschreiben die typische "Fischgrätenstruktur" in kristallinem Benzol (Abbildung 48).^[264-266] Die senkrechte Ausrichtung der Arylringe in den $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{M}$ -Komplexen ist eine S_{10} -symmetrische cyclische Variante dieser "Fischgrätenstruktur".

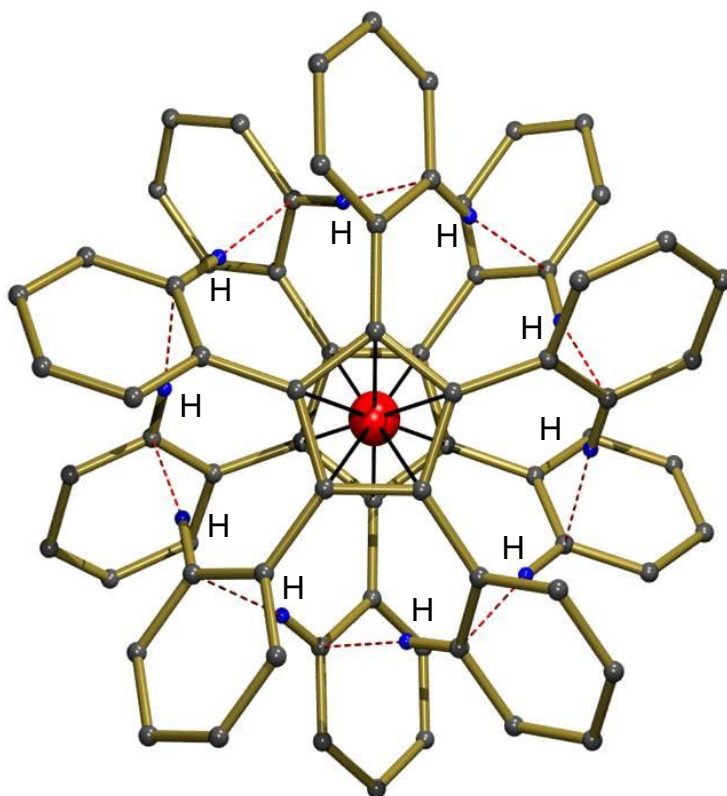


Abbildung 47: Strukturausschnitt von $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Yb}$. Alle Wasserstoffatome, außer die des $\text{C-H}\cdots\text{C}(\pi)$ Wasserstoffbrücken-Netzwerks, sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ähnliches wird in den Strukturen von $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Ca}$ und $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Sm}$ beobachtet.

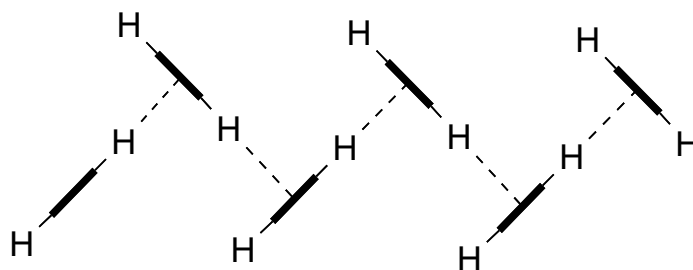


Abbildung 48: $\text{C-H}\cdots\text{C}(\pi)$ -Wechselwirkung in kristallinem Benzol.

Obwohl dies vorher nie diskutiert wurde sind diese kurzen $\text{C-H}\cdots\text{C}(\pi)$ -Abstände in Strukturen von $(\text{Ph}_5\text{C}_5)_2\text{M}$ Komplexen mit kleineren Metallen noch ersichtlicher. Die Einträge in Tabelle 15 sind nach ansteigender Metallgröße sortiert und die C-H-Bindungsabstände wurden alle auf 1.08 Å gesetzt. Dieser Abstand entspricht dem aus Neutronenbeugungsexperimenten ermittelten C-H-Abstand und ist realistischer als der aus Röntgenbeugungsexperimenten ermittelte C-H-Abstand. Die Kristallstruktur von $(\text{Ph}_5\text{C}_5)_2\text{Fe}$, welche leider nur von schlechter Qualität ist, zeigt extrem

kurze H...C-Abstände (Mittelwert: 2.41 Å), welche in der Größenordnung der H...C-Abstände des Koordinationskomplexes [2-Butin·(HCl)₂] (Abbildung 49) sind (2.43 Å).^[267] Dieser Komplex mit dem sehr aciden Wasserstoffbrückendonator HCl und einem elektronenreichen Akzeptor (Alkin), wird gewöhnlich als das Extrem einer X-H...C-Bindung angesehen.

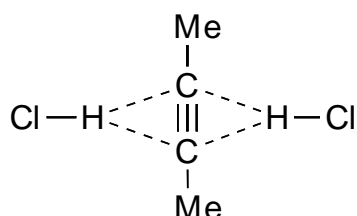


Abbildung 49: H...C-Wechselwirkung im Koordinationskomplex [2-Butin·(HCl)₂].

Wie erwartet vergrößern sich die interligand H...C-Abstände in (Ar₅C₅)₂M Komplexen mit ansteigender Metallgröße. Dieser Anstieg ist jedoch viel kleiner als die Zunahme der Ring-Ring-Abstände, welche dem zweifachen M-Cp_{center}-Abstand entsprechen. Diese Diskrepanz rührt von einer Abwinklung der Arylsubstituenten senkrecht zur Cp Ebene her (Abbildung 50). Die Phenyl-Substituenten im (Ph₅C₅)₂Fe sind beispielsweise um +11.4(13) ° abgewinkelt. Diese Abwinklung nimmt mit zunehmender Metallgröße ab (Abbildung 51). Die Arylsubstituenten im Cp^{BIG}₂Sm sind sogar in Richtung des Metalls abgewinkelt (-3.5(1) °). Diese atypische Verzerrung ist ein zusätzlicher Beweis für die attraktiven C-H...C(π)-Wechselwirkungen. Zwar wird der Energiegewinn eines solchen C...H-Kontakts auf nur 2-5 kcal·mol⁻¹ geschätzt,^[259-263] der Gesamtgewinn könnte allerdings beträchtlich sein: Die Komplexe Cp^{BIG}₂M beinhalten zehn solcher C...H-Kontakte und weiterhin werden diese Wechselwirkungen durch kooperative Effekte^[268,269] verstärkt. Der C-H-Wasserstoffbrücken Donor agiert auch als Akzeptor, wodurch die Azidität und folglich die Wasserstoffbrücken Donorabilität dieser C-H-Einheit ansteigt.

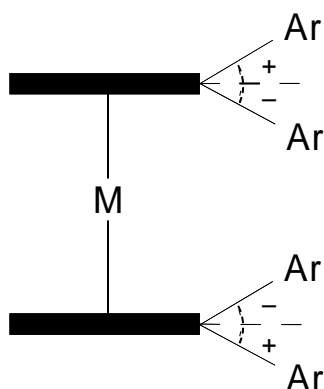


Abbildung 50: Abwinklung der Arylsubstituenten, senkrecht zur Cp Ebene.

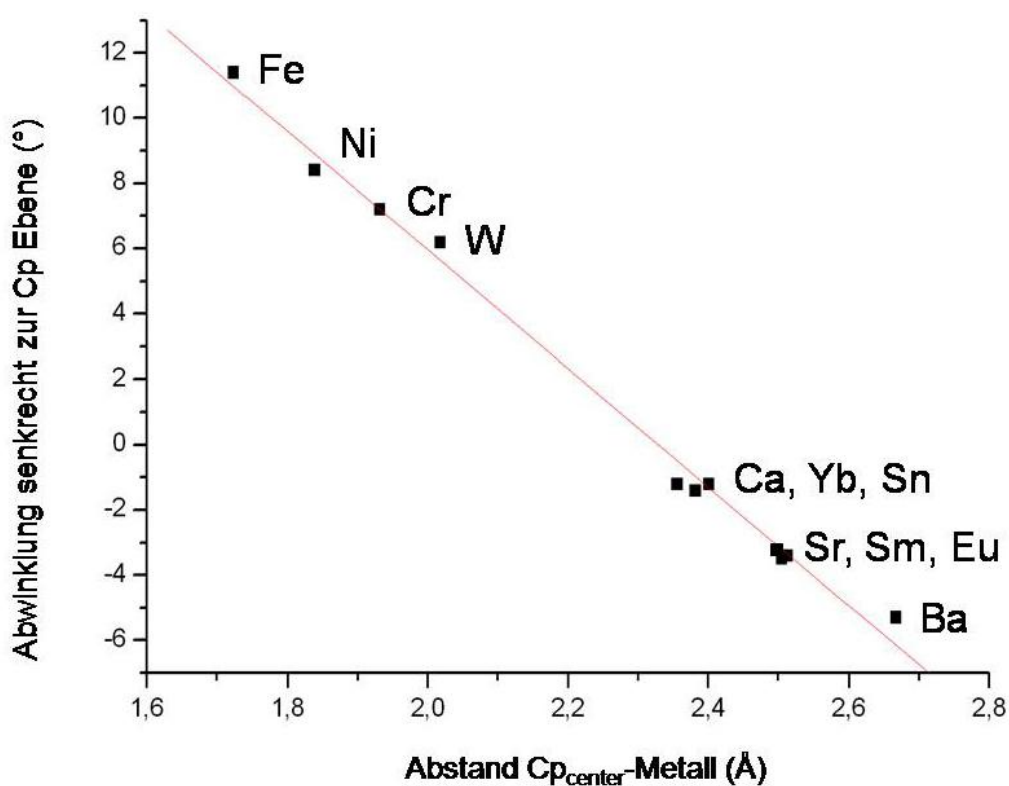


Abbildung 51: Abnahme der Abwinklung der Arylsubstituenten mit ansteigender Metallgröße.

Obwohl die Wasserstoffatome des Phenylsubstituenten im Cp^{BIG}₂Yb aufgrund der C-H...C(π)-Wechselwirkung unterschiedlich sein sollten, sind bei Raumtemperatur im ¹H-NMR Spektrum nur zwei Dubletts im aromatischen Bereich zu erkennen. Dies ist auf dynamische Prozesse zurückzuführen in welchen sich die Phenylringe bezüglich der NMR-Zeitskala schnell um die eigene Achse drehen. In einem Tieftemperatur ¹H-NMR Spektrum konnte eine Dekoaleszenz beobachtet werden (Abbildung 52). Eine

grobe Abschätzung der Aktivierungsenergie für die Rotation kann durch folgende Näherung zu 10.0 Kcal/mol berechnet werden:

$$\left(10.32 + \log \frac{T_c}{2.22 \delta\nu}\right) \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

T_c = Koaleszenztemperatur in K, $\delta\nu$ = Verschiebungsdifferenz in Hz

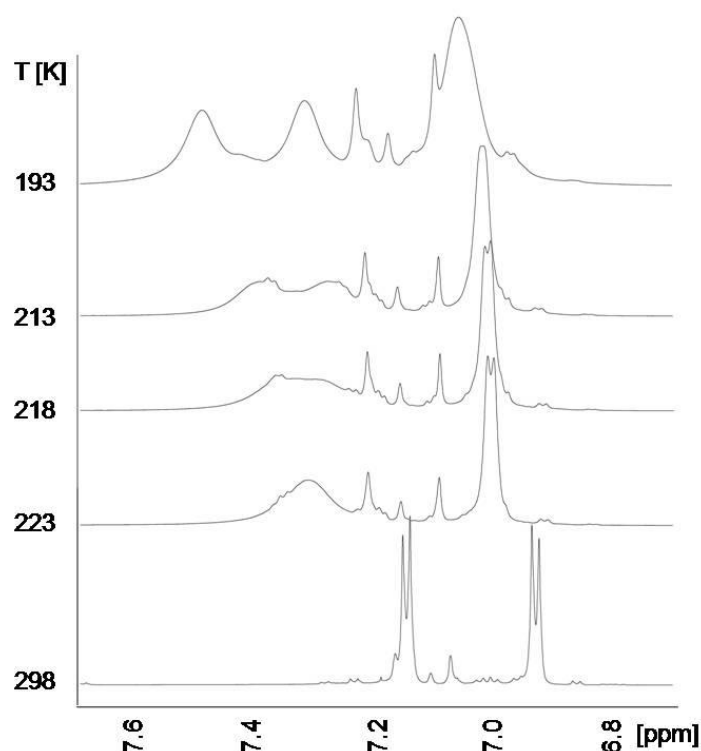
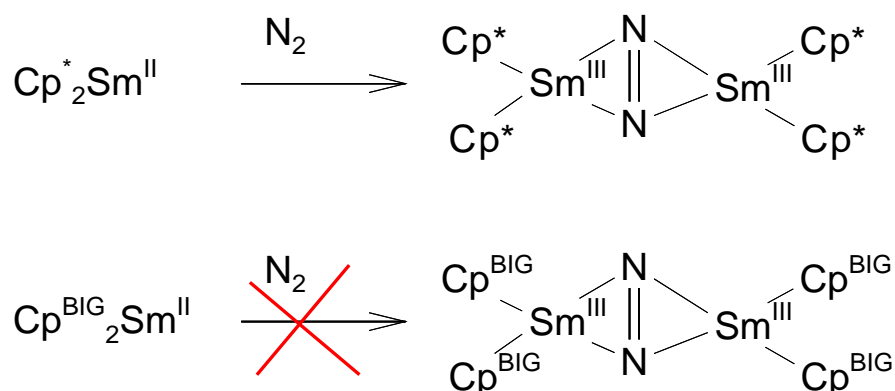


Abbildung 52: Bestimmung von T_c für $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Yb}$.

Die Rotationsbarriere von ca. 10.0 Kcal/mol deutet darauf hin, daß die C–H⋯C(π)-Wechselwirkung nicht besonders stark ist. Wie oben bereits diskutiert, kann die Summe dieser Wechselwirkungen jedoch beträchtlich sein.

Die besondere Stabilität der $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Ln}$ -Systeme kann man auch an folgender Reaktion erkennen: Während der Komplex $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Sm}^{\text{II}}$ inert gegenüber N_2 ist, reagiert $\text{Cp}^*_2\text{Sm}^{\text{II}}$ mit N_2 zu dem Komplex $(\text{Cp}^*_2\text{Sm}^{\text{III}})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)^{[246]}$ (Schema 70).



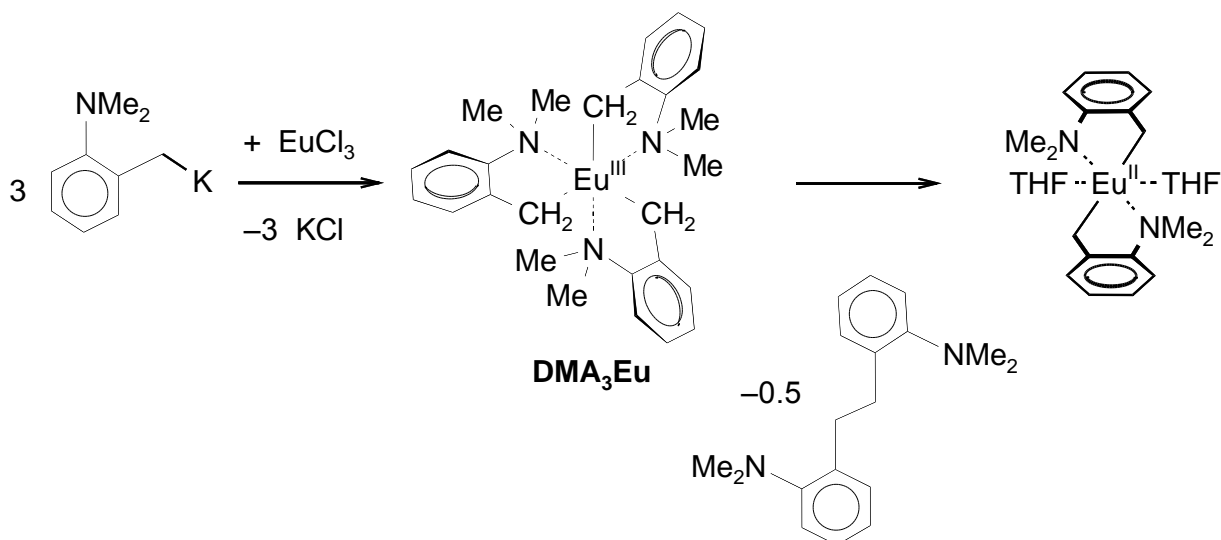
Schema 70: Reaktion von Cp^*_2Sm bzw. $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Sm}$ mit N_2 .

Um die Grenzen der spontanen Reduktion zu untersuchen wurden folgende Experimente durchgeführt: Anhand der elektrochemischen Reihe der Lanthanoide (Tabelle 16) scheint es offensichtlich zu sein, daß die Reaktion von DMA_3Eu mit $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$ ebenfalls zu einer spontanen Reduktion führen müsste und das Metallocen $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Eu}$ resultiert. Die reaktive Vorstufe DMA_3Eu ist allerdings nicht zugänglich. Die Reaktion von DMAK mit EuCl_3 (Analog Schema 63) führte zur Bildung eines Öls. Aus diesem Öl konnten keine Produkte isoliert bzw. charakterisiert werden. Aufgrund des niedrigen Reduktionspotentials von Eu^{III} wird vermutet, daß es bereits in diesem Komplex zu einer spontanen Reduktion des Eu^{III} -Ions kommt und eine Eu^{II} -Spezies gebildet wird (Schema 71). In der Mutterlauge wurden beträchtliche Mengen des Kopplungsprodukts $(o\text{-NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2$ gefunden.

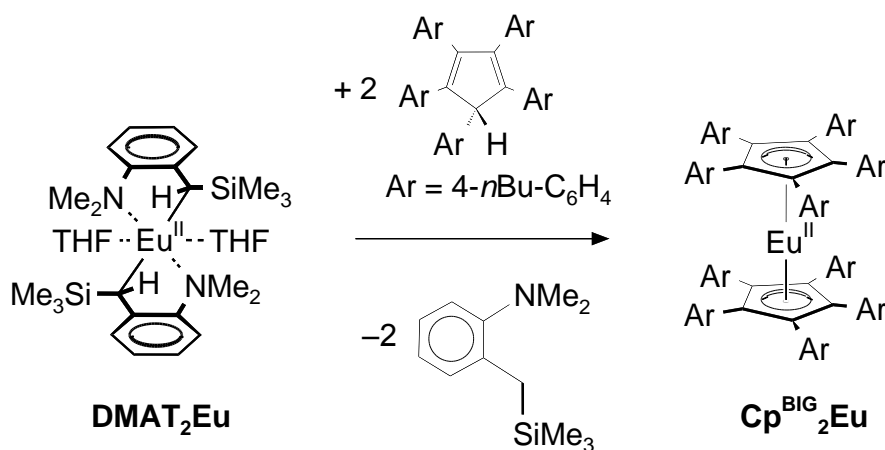
Reaktion von $\text{DMAT}_2\text{Eu} \cdot (\text{THF})_2$ mit $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$ (Schema 72) führte jedoch zur Bildung von $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Eu}$ in Form von orangenen Blöcken (Ausbeute: 46 %).

Eu	Yb	Sm	Tm	Dy	Nd	...	Gd
-0.35	-1.15	-1.55	-2.3	-2.5	-2.6		-3.9

Tabelle 16: Reduktionspotentiale (V) vs. NHE für $\text{Ln}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ln}^{2+}$; NHE = Normalwasserstoffelektrode.



Schema 71: Syntheseversuch von DMA_3Eu .



Schema 72: Reaktion von DMAT_2Eu mit $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$.

Die Verbindung kristallisiert isomorph zu $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Yb}, \text{Sm}$). Erneut ist eine Fehlordnung des Metallzentrums entlang der Ring-Ring-Ebene zu beobachten (Abbildung 53). Die Abwinklung der Arylsubstituenten ($-3.1(2)^\circ$) ist, wie erwartet, gut vergleichbar mit dieser im $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Sm}$ ($-3.5(1)^\circ$), was im Einklang mit den ähnlichen Ionenradien von Eu^{2+} und Sm^{2+} steht (für achtfach koordinierte Ionen: Eu^{2+} 1.25 Å, Sm^{2+} 1.27 Å).^[208]

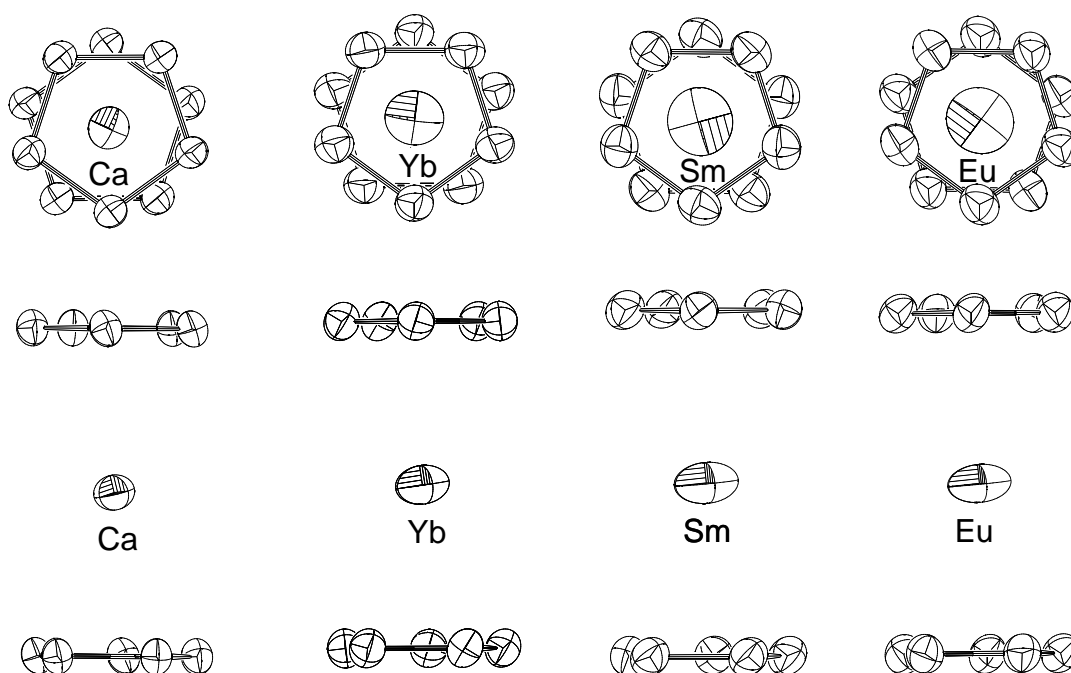


Abbildung 53: ORTEP Darstellungen (Drauf- und Seitenansicht mit 50 % Wahrscheinlichkeit) für Ausschnitte der Kristallstrukturen $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Ca}$ ($-70\text{ }^{\circ}\text{C}$), $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Yb}$ ($-70\text{ }^{\circ}\text{C}$), $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Sm}$ ($-100\text{ }^{\circ}\text{C}$) und $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Eu}$ ($-70\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Erste Experimente zeigen, daß der Komplex $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Eu}$ stark luminesziert (Abbildung 54) wenn es mit sichtbarem bzw. nahem UV Licht angeregt wird.

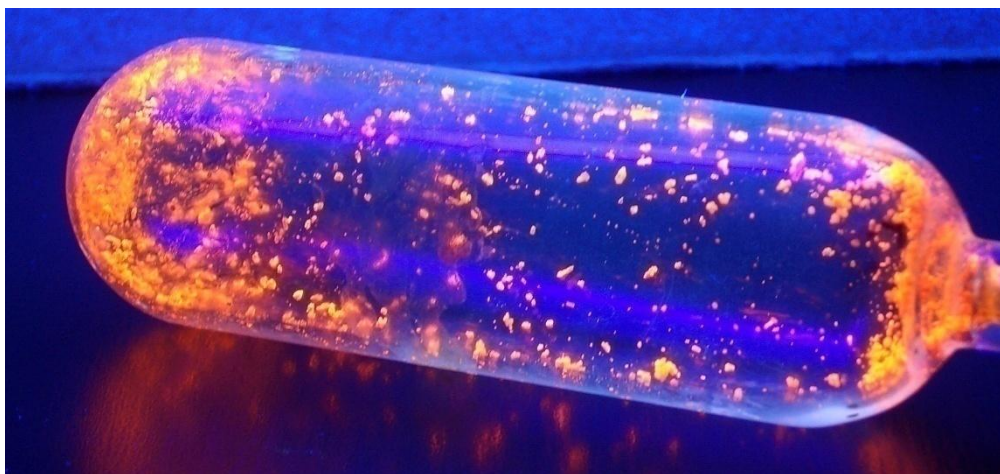


Abbildung 54: Lumineszierende $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Eu}$ Probe.

Die Verbindung emittiert bei Raumtemperatur im orangenen Bereich mit einem Bandenmaximum bei 625 nm (Abbildung 55).

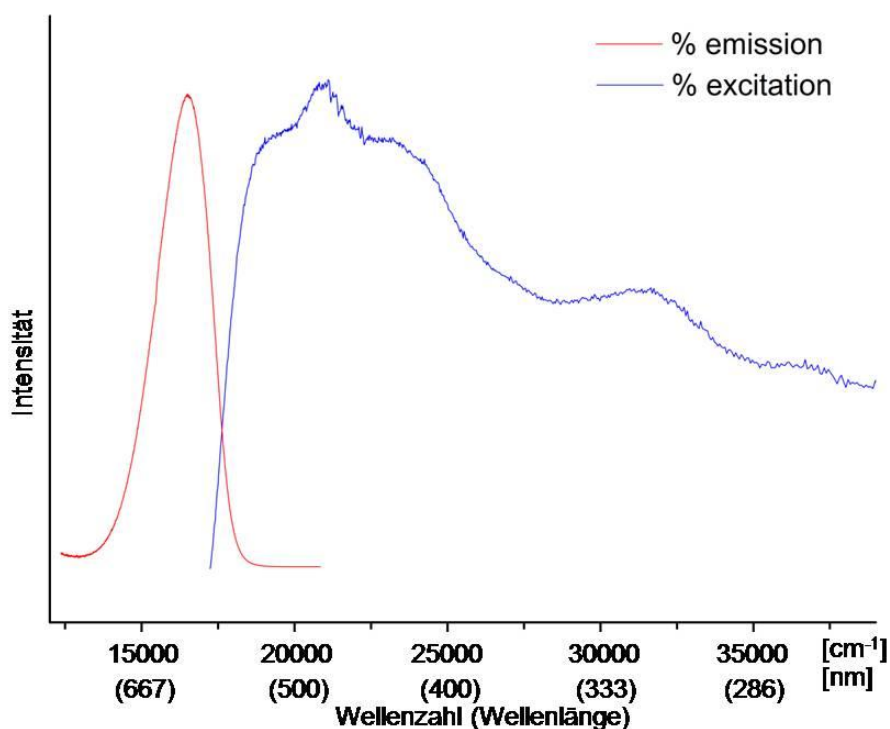


Abbildung 55: Absorptions- (blau) bzw. Emissionsspektrum (rot) von $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Eu}$ (Festkörper).

Die Lumineszenz ist im Vergleich zu der roten Lumineszenz von Cp^*_2Eu (Bandenmaximum: 730 nm)^[270] geringfügig blau verschoben. Die Linienbreite bei halber Höhe (LBHH $\approx 2100 \text{ cm}^{-1}$) ist typisch für einen $5d \rightarrow 4f$ Übergang von Eu^{2+} und vergleichbar mit der LBHH von Cp^*_2Eu ($\approx 1700 \text{ cm}^{-1}$). Die LBHH für einen entsprechenden $5d \rightarrow 4f$ Übergang von Eu^{3+} wäre deutlich niedriger ($\approx 35 \text{ cm}^{-1}$).^[271] Eine weitere signifikante Photolumineszenzeigenschaft ist die Quantenausbeute von ca. 41 %. Zum Vergleich beträgt die Quantenausbeute von Cp^*_2Eu ca. 4 %. Allerdings wurde letztere in toluolischer Lösung bestimmt, wodurch die Quantenausbeute durch eine dynamische Stoßdeaktivierung (Lösungsmittel-Quenching) verringert sein kann.

Während die Photolumineszenz das Vorliegen von Eu^{2+} indiziert, deuten Mößbauer Studien an $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Eu}$ auf das Vorliegen von Eu^{3+} hin (Abbildung 56): Die isomeren Verschiebung von ca. 0.2 mm/s ist typisch für Eu^{3+} , während Eu^{2+} eine isomeren Verschiebung von -12.5 mm/s aufweisen würde.^[272] Aufgrund des schwachen Signal-/Rauschverhältnisses kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß sich Eu^{2+} in der Probe befindet. Der Eu^{3+} -Anteil wird allerdings auf $>90 \%$ geschätzt.

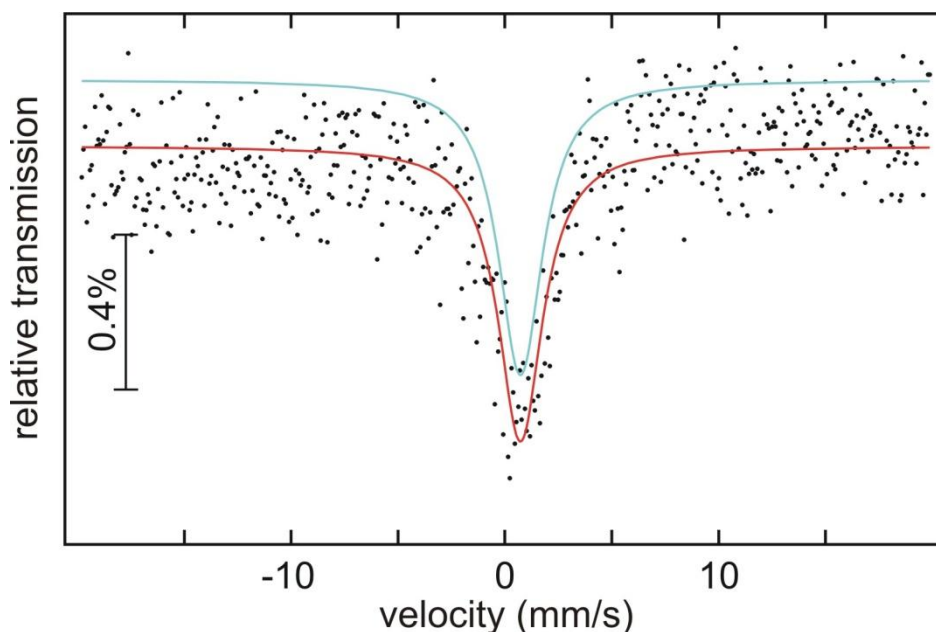


Abbildung 56: ^{151}Eu -Mössbauer Spektrum von $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Eu}$ bei 78 K.

Der signifikante Unterschied zwischen dem Lumineszenz- und dem Mössbauer-spektrum hinsichtlich des Oxidationszustands von Europium liegt möglicherweise an der Meßtemperatur. Während die Lumineszenzmessung bei Raumtemperatur durchgeführt wurde, ist die Mössbauermessung bei 78 K ausgeführt worden. Es ist denkbar, daß ein Elektron bei tiefer Temperatur vom Eu^{2+} -Ion auf das Ligandsystem übertragen wird, wodurch ein Eu^{3+} -Ion resultiert. Derartige temperaturabhängige Wechsel des Oxidationszustands sind bekannte Eigenschaften von Seltenen-Erd-Verbindungen: EuPd_2Si_2 vollzieht beispielsweise einen abrupten Wechsel des Oxidationszustandes bei 160 K.^[273-276] In Metallkomplexen wurden derartige Phänomene bisher allerdings nicht beobachtet. Um Aufschluss über den Valenzzustand des Europiums im $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Eu}$ zu bekommen könnte ein temperaturabhängiges Mössbauerspektrum bzw. eine temperaturabhängige Lumineszenzmessung durchgeführt werden. Weiterhin könnte die Messung der magnetischen Suszeptibilität Aufklärung schaffen. Aus Zeitgründen konnten diese Untersuchungen jedoch nicht mehr durchgeführt werden.

Ein weiterer Grund für die Beobachtung von Eu^{3+} im Mössbauerspektrum könnte in der Probenvorbereitung liegen: Die Probe mußte unter Vakuum in einer Glasampulle abgeschmolzen werden. Es ist nicht auszuschließen, daß bei diesem Vor-

gang Undichtigkeiten in dem Gefäß entstanden sind, so daß Luftsauerstoff eindringen konnte, welcher folglich für die Oxidation der Probe verantwortlich ist. Es wurden allerdings mehrere Glasampullen abgeschmolzen und das Meßergebnis war immer identisch. Ferner konnten bei Betrachtung der Glasampulle unter einem Mikroskop keine Undichtigkeiten festgestellt werden. Eine Lumineszenzmessung an der zur Mößbauerspektroskopie verwendeten Probe könnte ebenfalls zu einer Aufklärung führen, konnte jedoch ebenso aus Zeitgründen nicht mehr durchgeführt werden.

Aufgrund dieser Beobachtungen wurde der Valenzzustand des Ytterbiums im $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Yb}$ untersucht. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität (Abbildung 57) zeigt einen nahezu temperaturunabhängigen Verlauf zwischen 50 K und 300 K. Unterhalb von 50 K steigt $\chi(T)$ steil an, was auf kleine Mengen paramagnetischer Verunreinigungen zurückzuführen ist. Die durchgezogene Linie entspricht der Inkrementrechnung ($\chi = -9.4 \cdot 10^{-4} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$) und ist in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert bei Raumtemperatur ($\chi = -1.8 \cdot 10^{-3} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$). Da diamagnetisches Verhalten beobachtet wurde, können die Yb-Atome nur im divalenten Zustand vorliegen. Trivalente Yb-Atome würden auf Grund des ungepaarten 4f-Elektrons ein paramagnetisches Curie-Weiss-Verhalten zeigen, was nicht beobachtet wird.

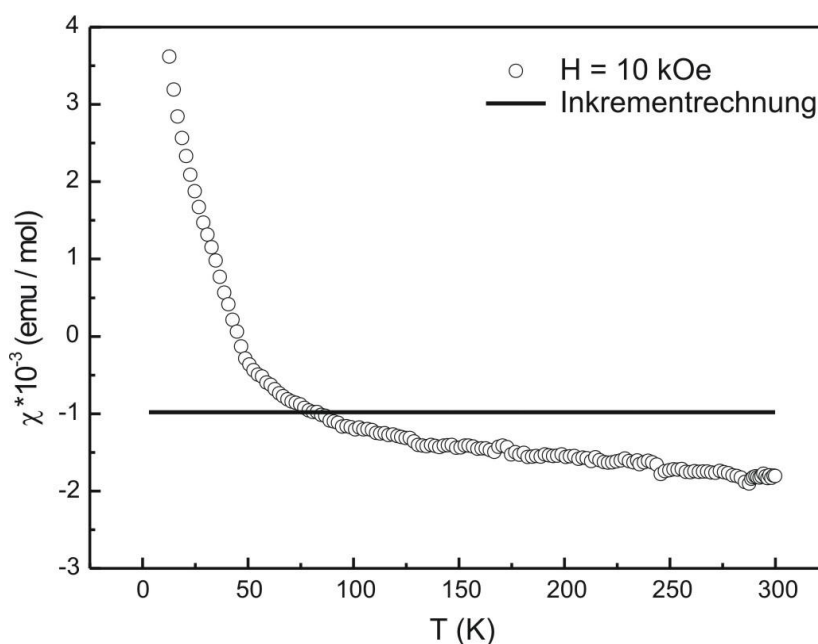


Abbildung 57: Magnetische Suszeptibilität von $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Yb}$ bei konstanter Feldstärke von 1 Tesla (10 kOe) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Um die Grenzen der spontanen Reduktion zu den schwerer zu reduzierenden Elementen wie Tm, Dy und Nd (Tabelle 16) zu untersuchen, wurden die Reaktionen von DMA_3Ln ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Dy}, \text{Nd}$) mit $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$ durchgeführt: Analog zu dem Experiment mit DMA_3Y resultierten Halb-Sandwich-Komplexe des Typs $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Ln}(\text{DMA})_2$ in Form von farblosen Blöcken. Die Kristallstruktur von $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Dy}(\text{DMA})_2$ ist isomorph zu dem Komplex $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Y}(\text{DMA})_2$ (Abbildung 40): Die Zellparameter zeigen eine gute Übereinstimmung (Tabelle 17).

	$(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Y}(\text{DMA})_2$	$(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Dy}(\text{DMA})_2$
a [Å]	11.0430(8)	11.0434(6)
b [Å]	14.2816(11)	14.2213(7)
c [Å]	21.4939(19)	21.5769(11)
α [°]	97.920(6)	98.032(3)
β [°]	102.033(5)	101.884(3)
γ [°]	109.887(5)	109.724(4)
V [Å ³]	3036.3(4)	3039.9(3)

Tabelle 17: Zellparameter von $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Ln}(\text{DMA})_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}$).

Im Falle von $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Nd}$ wurde keine Kristallstruktur bestimmt. Die Kristalle wurden stattdessen mit wenig H_2O gequench und ein ^1H -NMR in C_6D_6 gemessen. Das Verhältnis von $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$ zu DMAH (1:2) entspricht der Zusammensetzung eines Halb-Sandwich-Komplexes.

Die $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{M}$ -Komplexe zeigen ein ungewöhnliches Schmelzverhalten. In Abbildung 58 ist das DSC-Thermogramm von $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Ca}$ abgebildet: Während der ersten Aufheizphase der vorher nicht aufgeschmolzenen Substanz sind eindeutig zwei Phasenumwandlungen zu erkennen. In darauf folgenden Aufheizphasen ist die erste Phasenumwandlung jedoch nicht mehr zu erkennen. Derartige Phänomene wurden in der Literatur bereits beobachtet.^[277] Im Falle von $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Ca}$ liegt diese Beobachtung möglicherweise an einem diskotischen Vorliegen der Verbindung. Kennzeichen derartiger Verbindungen ist, daß der Kernbereich der Moleküle starr und planar ist, während in der Peripherie flexible Substituenten vorliegen. Ein

weiteres Merkmal dieser Verbindung ist, daß sich eindimensionale Stapel (Kolumnen) ausbilden, in welchen die Moleküle eng übereinander gepackt sind. Diese Kolumnen bilden nun ihrerseits eine zweidimensionale Ordnung aus (Abbildung 59). Es ist denkbar, daß diese Ordnung während der ersten Aufheizphase zerstört wird (1. Phasenumwandlung), indem die Kolumnen durch eine dynamische Bewegung untereinander verschoben werden. Die 2. Phasenumwandlung entspricht dem Schmelzpunkt der Verbindung. Es ist denkbar, daß die erneute Ausbildung einer diskotischen Struktur während der Abkühlungsphase nicht unmittelbar von statten geht und folglich in wiederholenden Aufheizphasen die 1. Phasenumwandlung verschwindet. Das DSC-Thermogramm von $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Yb}$ zeigt ein analoges Verhalten.

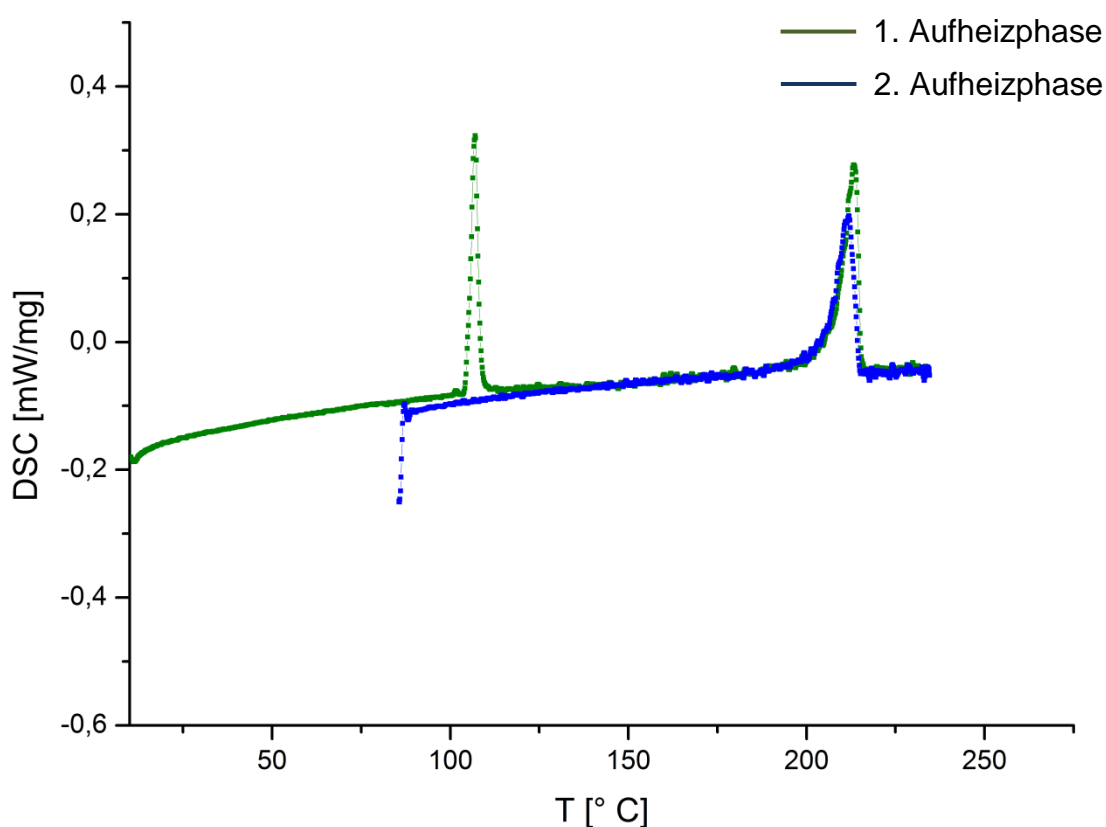


Abbildung 58: DSC-Thermogramm von $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Ca}$. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

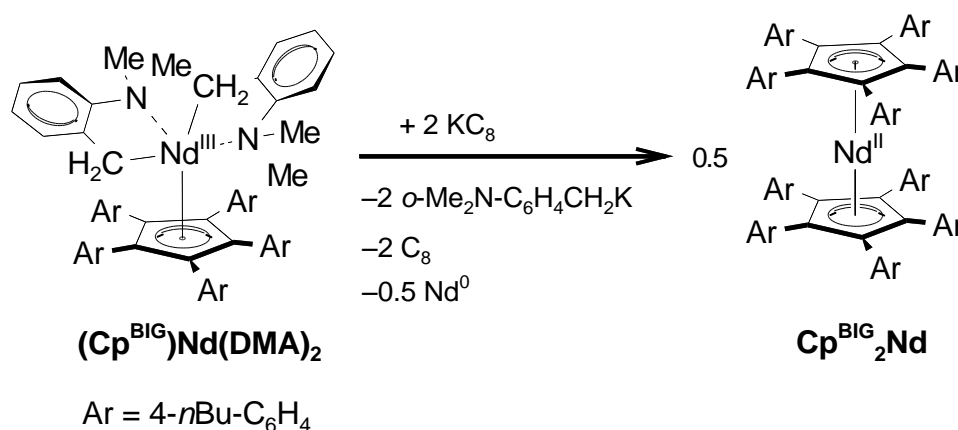


Abbildung 59: Räumliche Anordnung der Kolumnen in diskotischen Verbindungen.

5.1.3 Reduktion von $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Nd}(\text{DMA})_2$ bzw. $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Ca}$

Aufgrund der außerordentlichen Stabilität der $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{M}$ -Systeme kam die Fragestellung auf, ob der Cp^{BIG} -Ligand in der Lage ist, eine Nd^{II} -Verbindung oder sogar eine Ca^{I} -Verbindung zu stabilisieren. Zu diesem Zeitpunkt waren noch keine Nd^{II} -Komplexe bekannt. Diverse Versuche divalente Nd-Komplexe durch Salzmetathese mit NdX_2 ($\text{X} = \text{I}, \text{Cl}$) darzustellen resultierten in der Bildung von trivalenten Produkten.^[135,278-280] EA^{I} Verbindungen (EA = Erdalkalimetall) waren zum Zeitpunkt dieser Arbeiten ebenfalls gänzlich unbekannt.

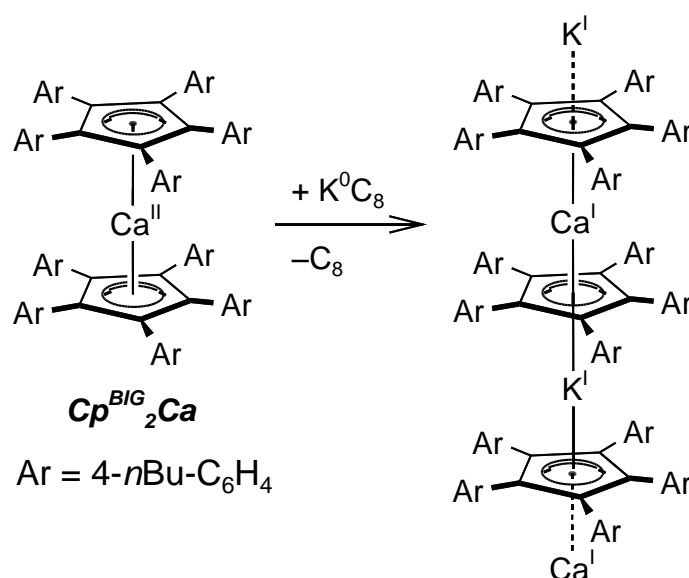
Es wurde versucht, durch Reduktion von $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Nd}(\text{DMA})_2$ mit KC_8 $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Nd}$ zu erhalten (Schema 73). Es konnte jedoch nur ein sehr viskoses Öl isoliert werden aus welchem sich keine Kristalle abschieden. Aufgrund des Paramagnetismus von Nd^{II} bzw. Nd^{III} konnten der Reaktionsverlauf nicht durch NMR-Spektroskopie verfolgt werden.



Schema 73: Reaktion von $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Nd}(\text{DMA})_2$ mit KC_8 .

Im Verlauf dieser Arbeiten konnte Deacon *et al.* die erste Nd^{II} -Verbindung durch Reduktion einer Nd^{III} -Vorstufe mit $\text{KC}_8/18\text{-Krone-6}$ erhalten.^[281] Lappert *et al.* ist es in dieser Zeit sogar gelungen die erste La^{II} -Verbindung zu isolieren.^[250]

Die Reaktion von $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Ca}$ mit KC_8 (Schema 74) führte zur Kristallisation von hellblauen Blöcken. Die Kristallstrukturanalyse zeigte jedoch, daß es sich bei diesen Kristallen lediglich um das Edukt $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Ca}$ handelte: Die Zelldimensionen waren identisch. Die hellblaue Farbe der Kristalle kann möglicherweise durch einen geringfügigen Anteil von Ca^{I} im $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Ca}$ zustande gekommen sein. Weiterhin wurde die stöchiometrische Reduktion von $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Ca}$ mit Cs^0 untersucht. Das Cs -Metall wurde über einen Zeitraum von 18 Std. vollständig konsumiert. Eine Farbänderung bzw. Bildung von Niederschlag konnte nicht beobachtet werden. Es war allerdings nicht möglich, Kristalle aus der Reaktionsmischung zu erhalten.

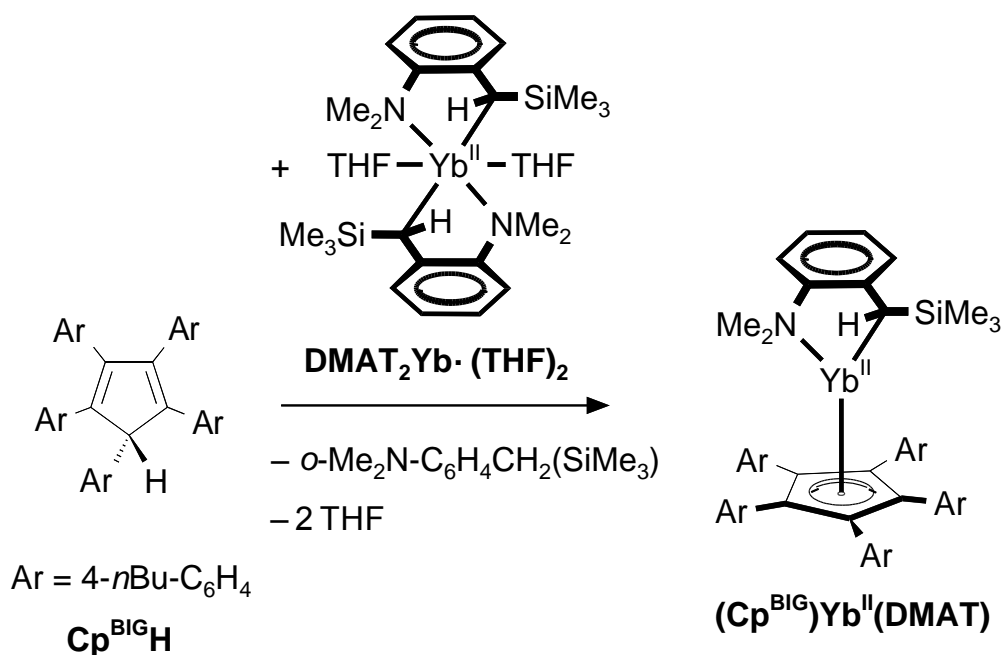


Schema 74: Reaktion von $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Ca}$ mit KC_8 .

5.1.4 Reaktion von $\text{DMAT}_2\text{Yb} \cdot (\text{THF})_2$ mit $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$

Die Reaktion von $\text{DMAT}_2\text{Yb} \cdot (\text{THF})_2$ mit einem Äquivalent $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$ (Schema 75) führte zur Bildung von sehr feinen roten Nadeln, welche zu klein für eine Röntgenstrukturanalyse waren. Die Kristalle wurden isoliert und ein ^1H -NMR Spektrum aufgenommen (Abbildung 60): Dieses lässt vermuten, daß der Halb-Sandwich-Komplex $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Yb}^{\text{II}}(\text{DMAT})$ entstanden ist. Die NMR-Probe ist jedoch geringfügig verunreinigt. Da die Kristalle aufgrund der sehr guten Löslichkeit in selbst apolaren

Lösungsmitteln nicht gewaschen wurden, ist diese Verunreinigung möglicherweise auf geringe Rückstände der Mutterlauge zurückzuführen.



Schema 75: Reaktion von Cp^{BIG}H mit DMAT₂Yb·(THF)₂.

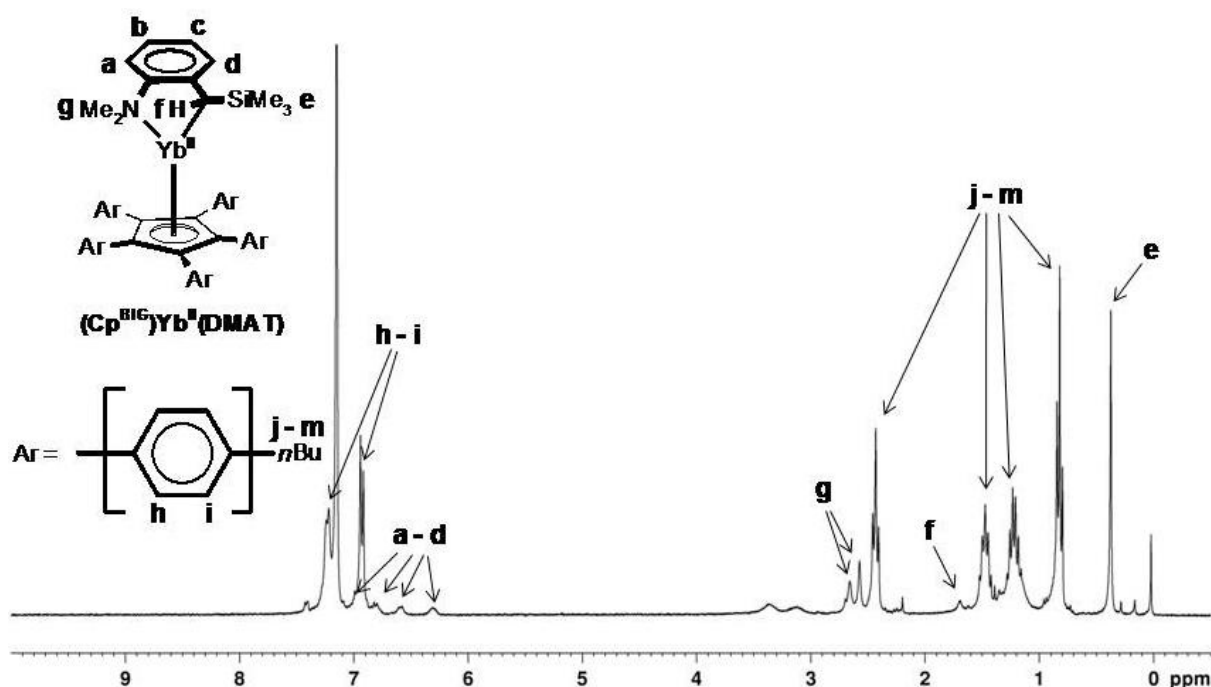


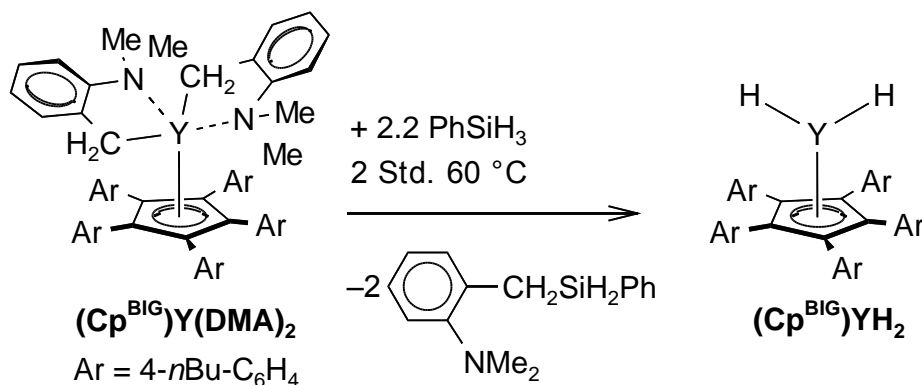
Abbildung 60: ¹H-NMR Spektrum (C₆D₆) von (Cp^{BIG})Yb^{II}(DMAT).

Die analoge Reaktion von $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$ mit $\text{DMAT}_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})_2$ führte zur Bildung von sehr feinen farblosen Nadeln. Das ^1H -NMR Spektrum ist Deckungsgleich mit dem von $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Yb}^{\text{II}}(\text{DMAT})$, so daß die Bildung von $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Ca}(\text{DMAT})$ angenommen wird.

Die Bildung der Halb-Sandwich-Komplexe $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{M}(\text{DMAT})$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Yb}$) ist bemerkenswert, da Halb-Sandwich-Komplexe mit dem Benzyliliganden $(4\text{-}t\text{Bu-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)$ nicht isoliert werden konnten: Es kam zu Ligandaustauschreaktionen wobei sich die beiden homoleptischen Verbindungen bildeten (siehe 1.3). Dieser Unterschied ist vermutlich auf die intramolekulare Koordination des Me_2N -Liganden zurückzuführen. Der Komplex $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Ca}(\text{DMAT})$ könnte interessante Eigenschaften in der syndio-taktischen Polymerisation von Styrol aufweisen.^[26]

5.1.5 Reaktion von $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{YR}_2$ mit PhSiH_3 bzw. H_2 ($\text{R} = \text{Benzyl}$)

Die Reaktion von $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{YDMA}_2$ mit PhSiH_3 (Schema 76) ergab nach zwei Std. bei 60 °C vollständigen Umsatz der Edukte: Im ^1H -NMR Spektrum (Abbildung 61) kann man eindeutig das Verschwinden der Y-CH_2 -Gruppe erkennen. Aussagen über das Vorliegen eines Hydridsignals können allerdings nicht getroffen werden. Die Y-H -Verschiebungen literaturbekannter Y-H -Komplexe ist im Bereich von 1.85-8.31 ppm.^[282] Es ist möglich, daß das H^- -Signal von $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{YH}_2$ im aromatischen Bereich überlagert ist. Kristalle konnten jedoch selbst durch Abkühlen einer konzentrierten pentanischen Lösung nicht erhalten werden.



Schema 76: Reaktion von $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{YDMA}_2$ mit Phenylsilan.

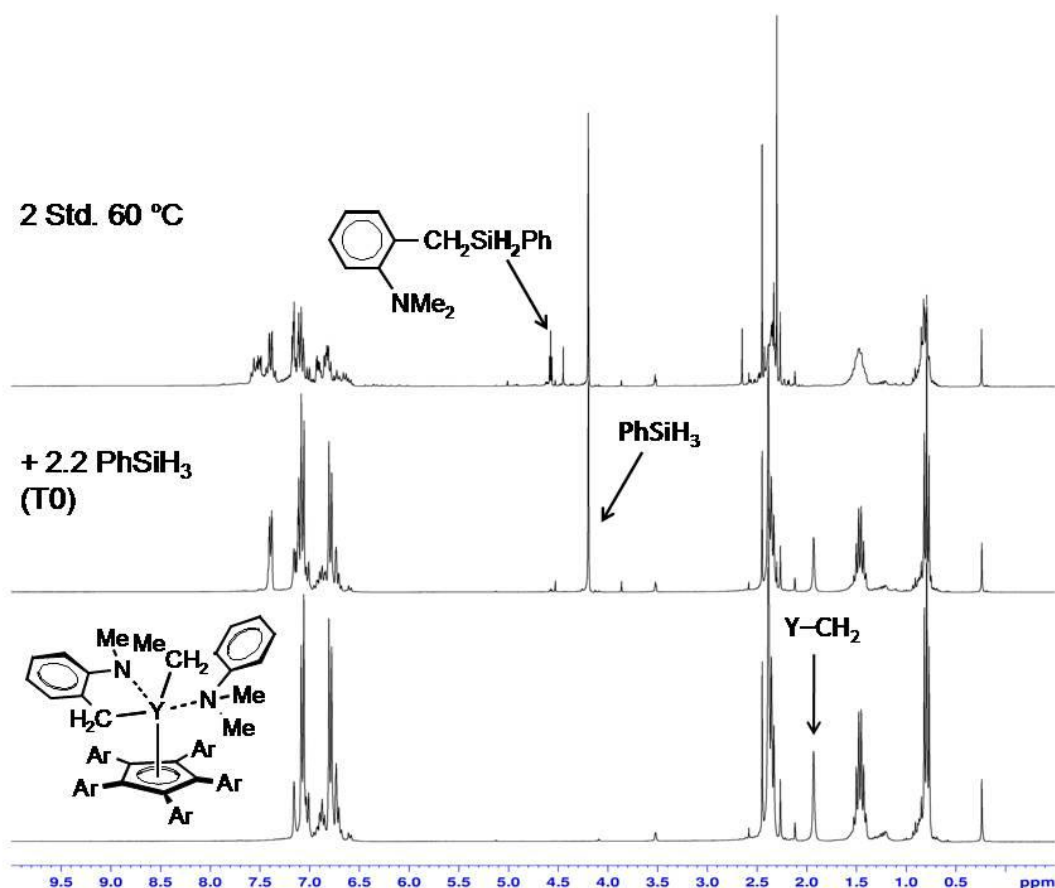


Abbildung 61: ^1H -NMR Spektren der Reaktion von $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Y}(\text{DMA})_2$ mit Phenylsilan; unten: $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Y}(\text{DMA})_2$, mitte: $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Y}(\text{DMA})_2 + 2.2 \text{ PhSiH}_3$ bei T0, oben: $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Y}(\text{DMA})_2 + 2.2 \text{ PhSiH}_3$ nach 2 Std. bei 60 °C.

Das Experiment wurde mit H_2 als Hydrierungsagens wiederholt. $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Y}(\text{DMA})_2$ wurde 18 Std. bei 70 °C mit 20 bar H_2 beladen. Das Rohprodukt ist im starken Kontrast zur Reaktion mit PhSiH_3 unlöslich in Pentan. Anhand des ^1H -NMR Spektrums (Abbildung 62) kann nicht gesagt werden ob ein Hydrid vorliegt oder nicht. Es sind jedoch eindeutig keine benzyllischen Substituenten mehr vorhanden. Kristalle zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse konnten leider nicht erhalten werden. Das Experiment wurde bei Raumtemperatur wiederholt um eine potentielle Zersetzung des Produkts bei erhöhter Temperatur auszuschließen. Das Rohprodukt wurde im Hochvakuum eingeeengt und in Pentan aufgenommen. Das Abkühlen auf -27 °C führte nach mehreren Tagen zur Kristallisation großer Mengen des Edukts $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Y}(\text{DMA})_2$. Dies ist erstaunlich, da das ^1H -NMR Spektrum des Rohprodukts

einen vollständigen Umsatz der Ausgangsverbindungen zeigte. Folglich ist denkbar, daß die Reaktion mit H_2 , entgegen aller Erwartungen, reversibel ist (Schema 77).

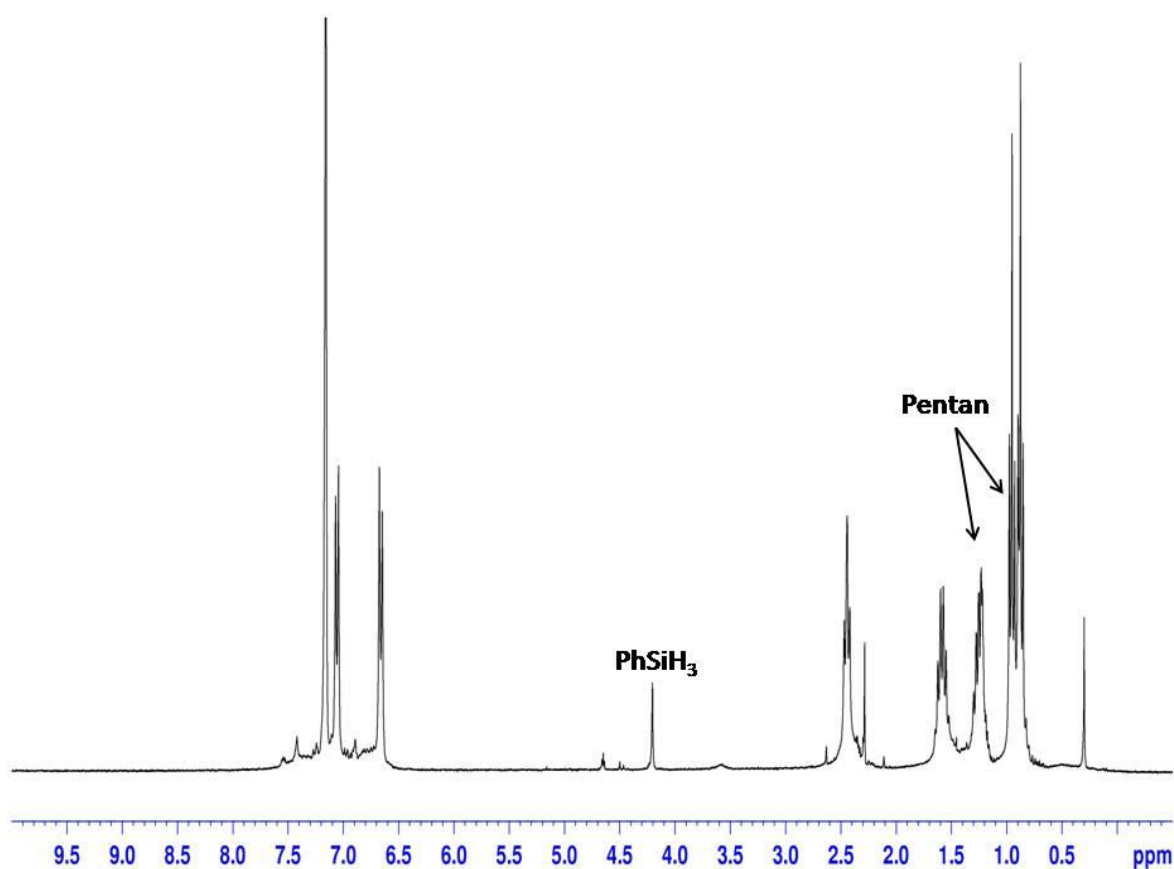
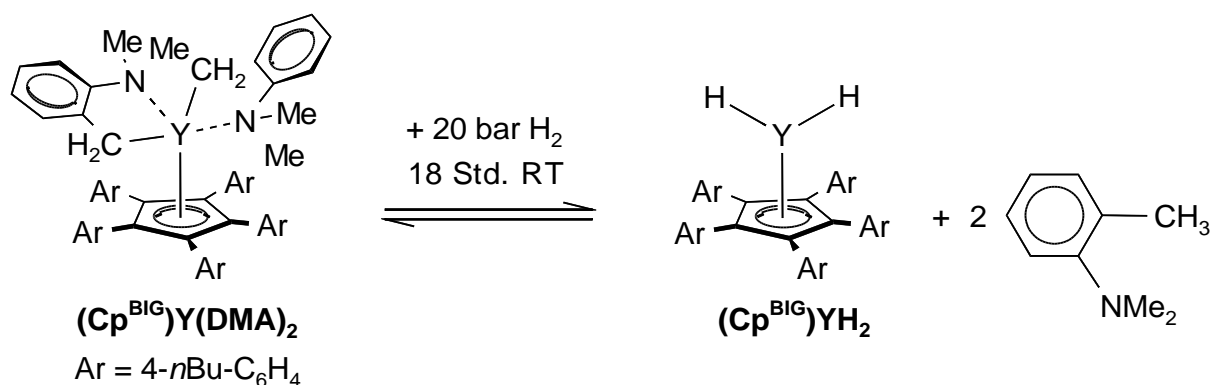


Abbildung 62: 1H -NMR Spektrum des Rohprodukts der Reaktion von $(Cp^{BIG})Y(DMA)_2$ mit H_2 ($70^\circ C$).

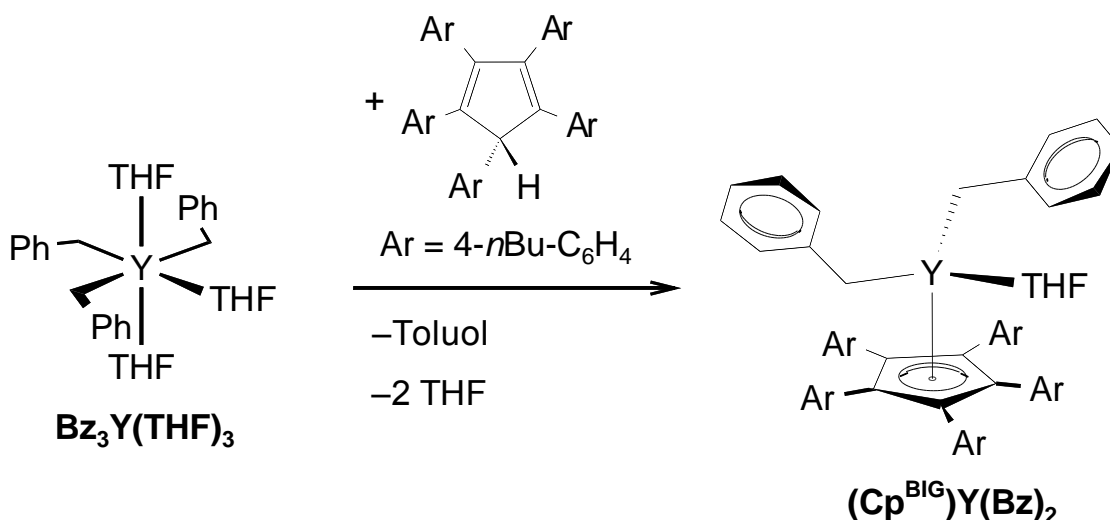


Schema 77: Reaktion von $(Cp^{BIG})Y(DMA)_2$ mit H_2 .

Da die reversible Reaktion von $(Cp^{BIG})YH_2$ mit o -Me₂N-C₆H₄CH₃ nur sehr langsam abzulaufen scheint (Kristallisation dauert mehrere Tage), könnte eine Verringerung der Löslichkeit des gewünschten $(Cp^{BIG})YH_2$ Komplexes zu einer Kristallisation

von diesem führen, bevor eine Rückreaktion eintritt. Zu diesem Zweck wurden die *n*-Butylreste der Arylsubstituenten durch *n*-Propylreste ersetzt. Der Komplex $(\text{Ar}^{\text{Pr}}_5\text{C}_5)\text{Y}(\text{DMA})_2$ ($\text{Ar}^{\text{Pr}} = 4\text{-}n\text{Pr-C}_6\text{H}_4$) wurde analog zur Darstellung von $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Y}(\text{DMA})_2$ synthetisiert und in Form von farblosen dünnen Blöcken in einer Ausbeute von 65 % erhalten. Reaktion von $(\text{Ar}^{\text{Pr}}_5\text{C}_5)\text{Y}(\text{DMA})_2$ mit 20 bar H_2 bei Raumtemperatur führte jedoch nicht zur Kristallisation des Dihydrids $(\text{Ar}^{\text{Pr}}_5\text{C}_5)\text{YH}_2$. Erneut kam es nach mehreren Tagen zur Kristallisation der Ausgangsverbindung $(\text{Ar}^{\text{Pr}}_5\text{C}_5)\text{Y}(\text{DMA})_2$.

Eine weitere Möglichkeit zur Vermeidung der Rückreaktion ist die Substitution des DMA-Liganden durch den unsubstituierten Benzylliganden $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (Schema 78). Das Produkt $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Y}(\text{Bz})_2$ konnte in Form von kleinen farblosen Blöcken in einer Ausbeute von 70 % erhalten werden. Dieses System bietet den Vorteil, daß das bei einer Hydrierung entstehende Toluol leicht am Hochvakuum entfernt werden kann, so daß eine Rückreaktion unmöglich wird.



Schema 78: Reaktion von Bz_3Y mit $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$.

Die Reaktion von $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Y}(\text{Bz})_2$ mit 20 bar H_2 bei Raumtemperatur ergab nach 18 Std. vollständigen Umsatz. Im ^1H -NMR Spektrum (Abbildung 63) ist die Bildung von Toluol bei gleichzeitigem Verschwinden der CH_2 -Gruppe zu erkennen. Im aromatischen Bereich sind die Protonen des Cp^{BIG} -Liganden (Ar_5C_5) ebenfalls eindeutig verschwunden. Weiterhin ist bei 4.33 ppm die Bildung eines Triplets zu erkennen. Dieses könnte möglicherweise auf ein zwischen zwei Y-Atomen verbrückendes H-Atom zurückgeführt werden (^{89}Y : $S = -1/2$), was einer dimeren Verbindung analog

Abbildung 64 entsprechen würde. Jedoch sowohl die Intensität des Signals von ca. 0.6 Protonen (soll: 4 Protonen), als auch die Kopplungskonstante von 7.5 Hz (Kopplungskonstanten dimerer Y-H Komplexe: $^1J_{Y-H} = 27-35 \text{ Hz}$)^[282] schließen dies eindeutig aus.

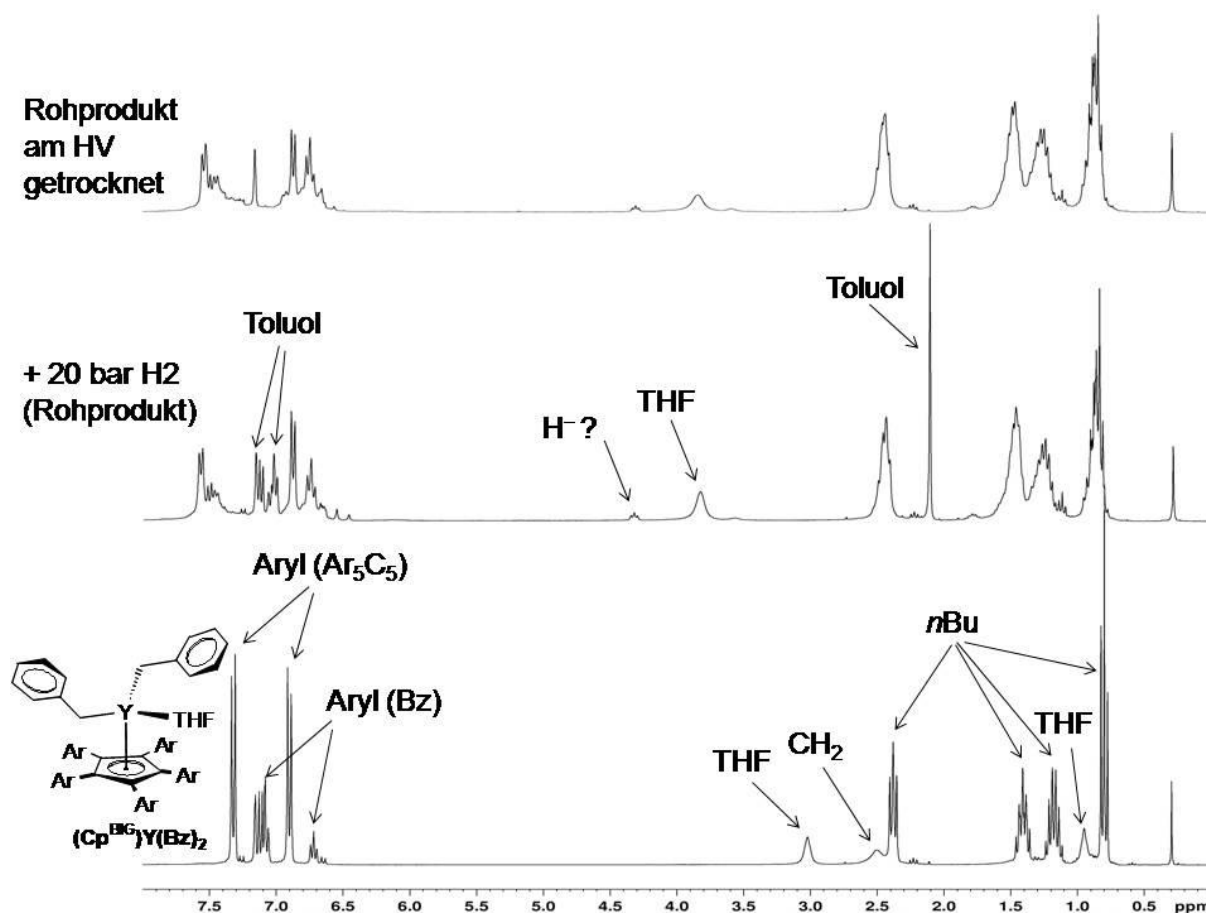


Abbildung 63: ^1H -NMR Spektren der Reaktion von $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Y}(\text{Bz})_2$ mit H_2 ; unten: Nur Edukt $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Y}(\text{Bz})_2$, mitte: Rohprodukt nach Beladung mit 20 bar H_2 , oben: Rohprodukt nach Trocknung am Hochvakuum.

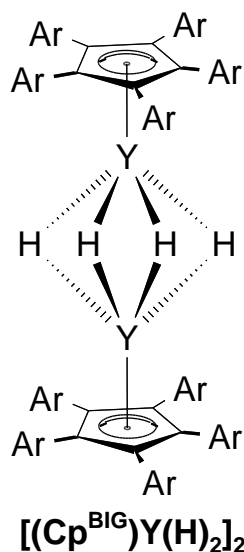


Abbildung 64: Mögliche Struktur eines dimeren Y–H Komplexes.

Durch Abkühlen einer Lösung aus Hexan/THF ($\approx 8:1$) konnten farblose Kristalle erhalten werden welche groß genug für eine Röntgenstrukturanalyse waren. Diese streuten für eine Bestimmung der Struktur allerdings zu schlecht. Mit Wasser reagierten die Kristalle jedoch unter starker Gasentwicklung was möglicherweise auf die Bildung von H_2 zurückgeführt werden kann.

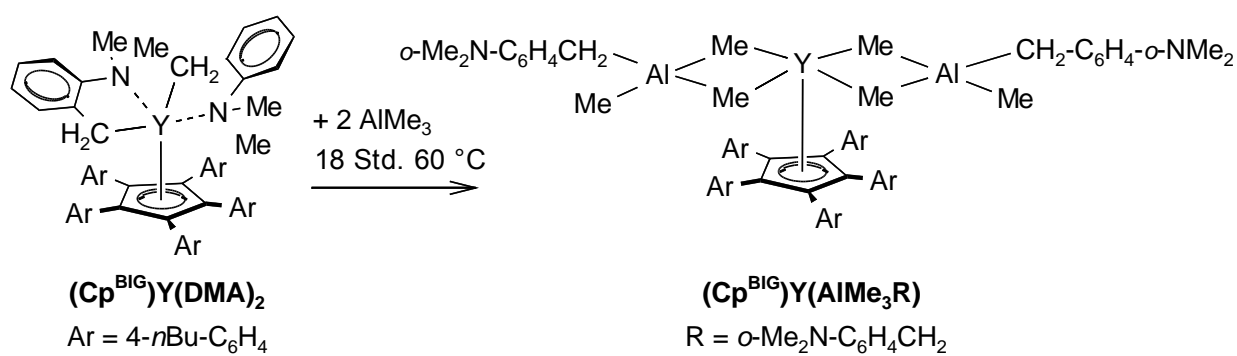
Das schlechte Streuverhalten der Kristalle kann an einer starken Fehlordnung der *n*-Butyl-Substituenten liegen. Eine Verkürzung der Alkylkette könnte möglicherweise die Lösung dieses Problems darstellen. Aus Zeitgründen wurden diese Arbeiten nicht fortgeführt.

5.1.6 Reaktion von $(\text{Ar}^{\text{Pr}}_5\text{C}_5)\text{Y}(\text{DMA})_2$ mit AlMe_3

Die Reaktion von $(\text{Ar}^{\text{Pr}}_5\text{C}_5)\text{Y}(\text{DMA})_2$ mit AlMe_3 bei Raumtemperatur (Schema 79) führte zur Bildung von großen, farblosen Polyedern. Aus Zeitgründen konnten diese jedoch nicht mehr durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Es kann folglich nicht gesagt werden, ob die Verbindung $(\text{Ar}^{\text{Pr}}_5\text{C}_5)\text{Y}(\text{AlMe}_3\text{R})$ entstanden ist.

Die Reaktion von $(\text{Ar}^{\text{Pr}}_5\text{C}_5)\text{Y}(\text{DMA})_2$ mit AlMe_3 für 18 Std. bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ führte ebenfalls zur Bildung von Kristallen. Diese unterschieden sich jedoch in ihrer Form (Blöcke) deutlich von den Kristallen, welche bei RT erhalten wurden. Ebenfalls konnte aus Zeitgründen keine Röntgenstrukturanalyse mehr durchgeführt werden.

Im Falle eines Vorliegens von Organolanthanoid-Aluminaten könnten diese hervorragende Eigenschaften in Polymerisationsreaktionen aufweisen.^[283-285]



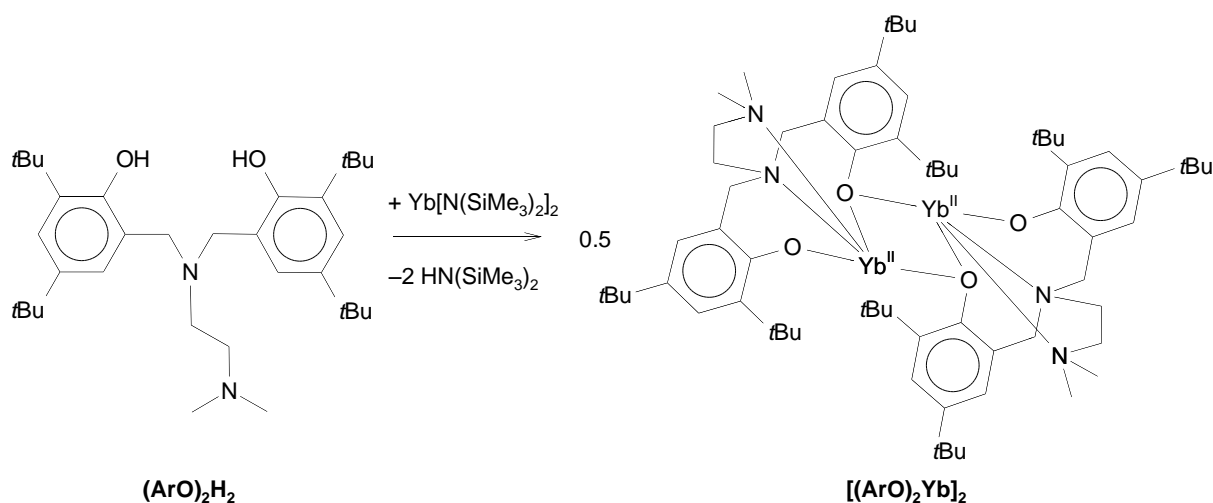
Schema 79: Reaktion von $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Y}(\text{DMA})_2$ mit AlMe_3 .

6 Verbindungen mit gemischter Valenz

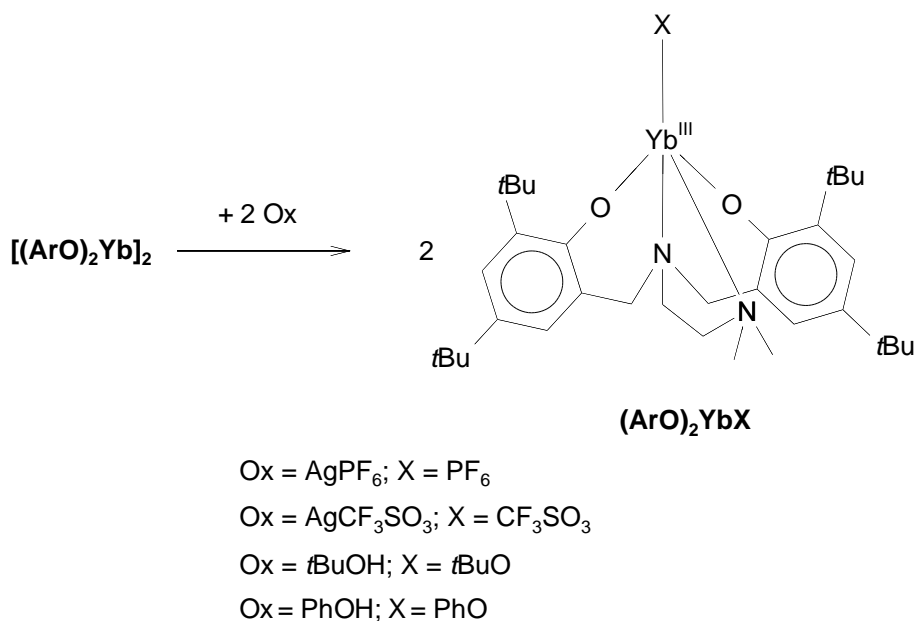
6.1 Ergebnisse und Diskussion

6.1.1 Bis(phenolat) Systeme

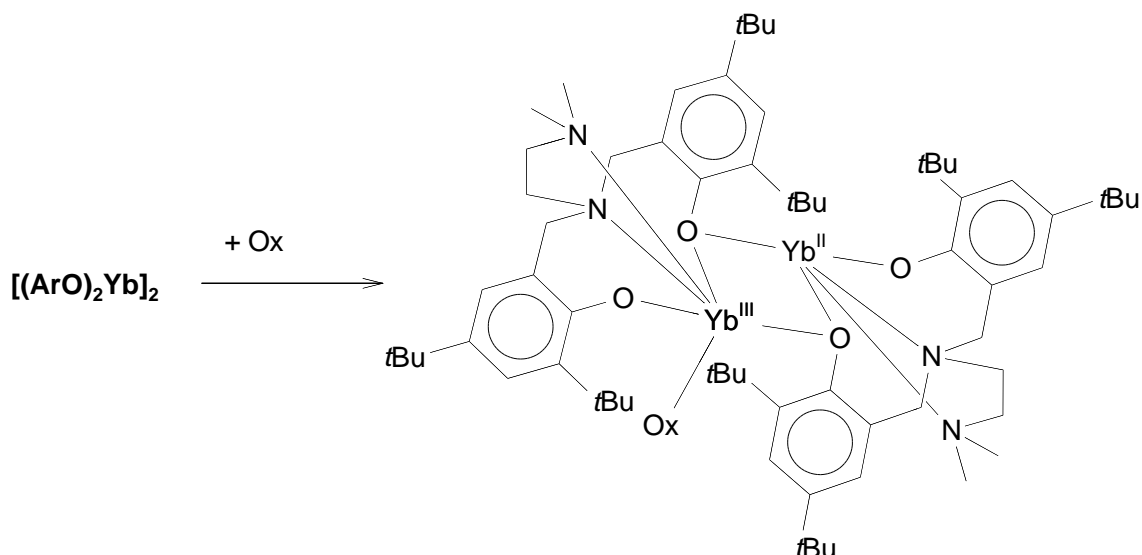
Der dimere Yb(II)-bis(phenolat) Komplex $[(ArO)_2Yb]_2$ (Schema 80) wurde von Delbridge *et al.* eingesetzt um heteroleptische Yb(III)-bis(phenolat) Komplexe, durch einfache Reaktion mit adäquaten Oxidantien, herzustellen.^[286] Es konnte eine Reihe heteroleptischer Yb(III)-phenolat Komplexe $(ArO)_2YbX$ durch Oxidation mit einem Äquivalent des entsprechenden Oxidationsmittels pro Metallzentrum synthetisiert werden (Schema 81). Strukturell konnte allerdings nur der Komplex mit $X = CF_3SO_3$ charakterisiert werden. Erwähnenswert ist, daß dieser Yb(III)-phenolat Komplex als Monomer vorliegt. Nach wie vor wurde in keiner Arbeit untersucht, ob die dimere Struktur von $[(ArO)_2Yb]_2$, durch Oxidation mit einem halben Äquivalent des entsprechenden Oxidationsmittels pro Metallzentrum erhalten bleibt und möglicherweise eine gemischt valente Verbindung, analog Schema 82, resultiert.



Schema 80: Synthese des Yb(II)-bis(phenolat) Komplexes $[(ArO)_2Yb]_2$.



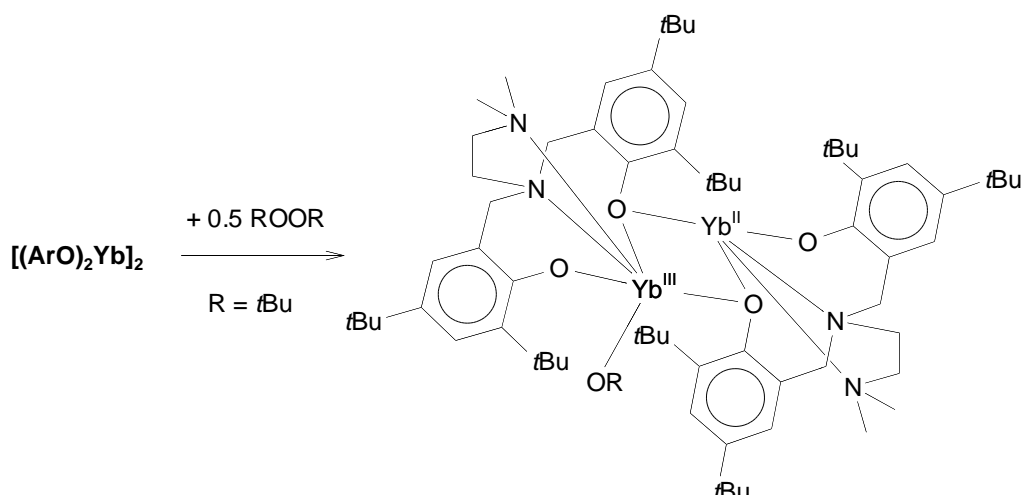
Schema 81: Reaktion von $[(\text{ArO})_2\text{Yb}]_2$ mit diversen Oxidantien.



Schema 82: Schematische Darstellung der Oxidation von $[(\text{ArO})_2\text{Yb}]_2$ mit einem halben Äquivalent eines entsprechenden Oxidationsmittels pro Metallzentrum.

Reaktion mit Di-*t*Bu-peroxid

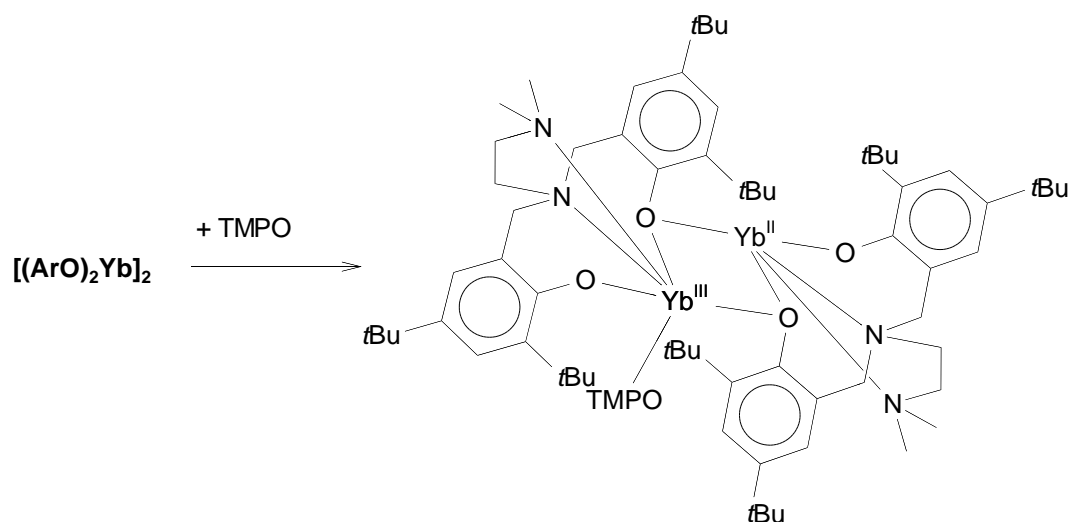
Die Reaktion von $[(\text{ArO})_2\text{Yb}]_2$ mit einem halben Äquivalent Di-*t*Bu-Peroxid wurde untersucht (Schema 83). Nach sechs Std. bei 75 °C konnten im ^1H -NMR Spektrum keine Eduktsignale mehr beobachtet werden. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung konnte allerdings kein definiertes Produkt erhalten werden.



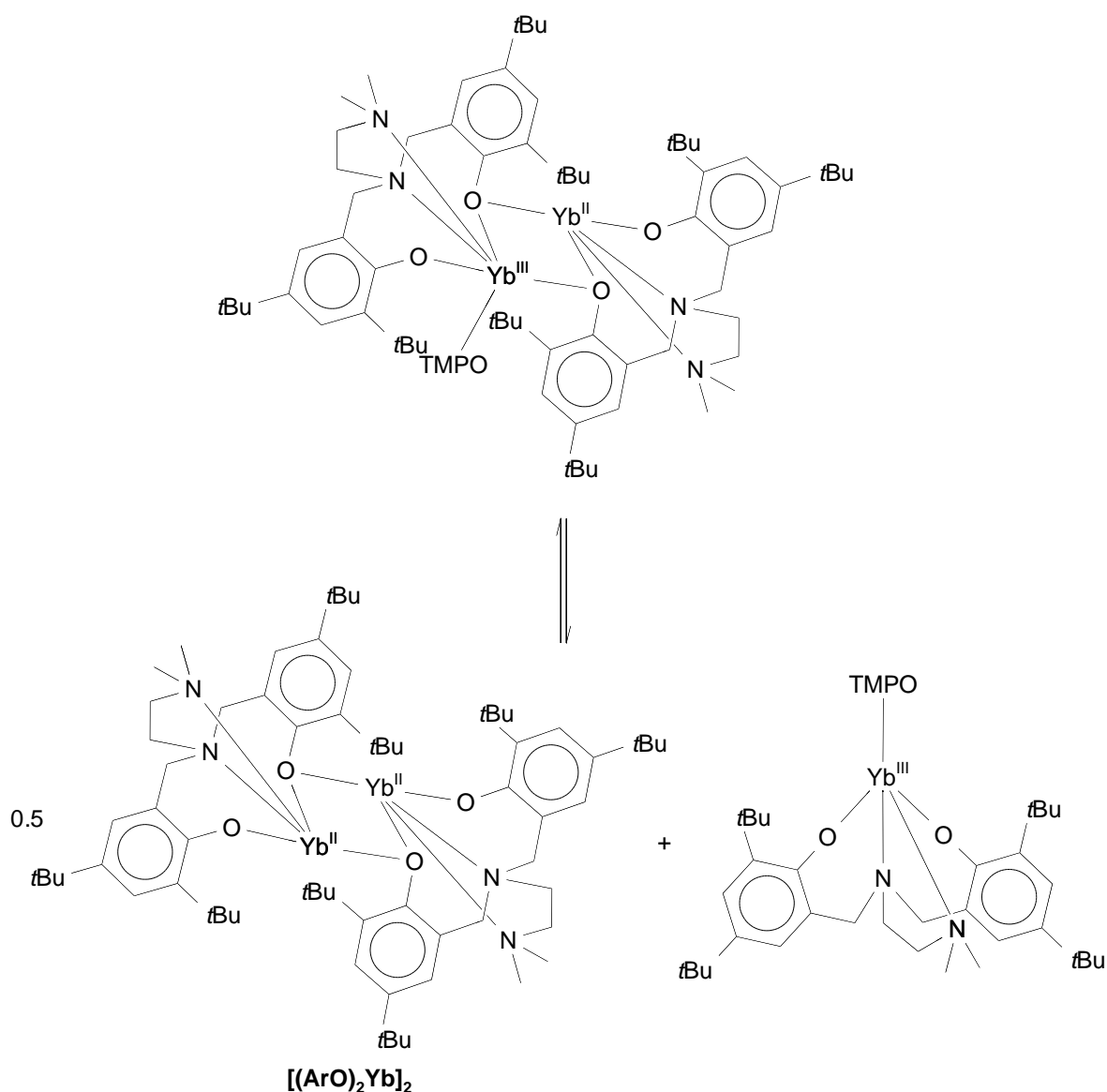
Schema 83: Reaktion von $[(ArO)_2Yb]_2$ mit einem halben Äquivalent ROOR.

Reaktion mit TMPO

Die Reaktion von $[(ArO)_2Yb]_2$ mit dem stabilen Radikal TMPO (Schema 84) in C_6D_6 zeigte im 1H -NMR Spektrum nach acht Std. bei 75 °C einen vollständigen Umsatz der Ausgangsverbindung. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung und stehen lassen bei RT sind über Nacht sehr wenige rote Plättchen entstanden, welche in Farbe und Form der Ausgangsverbindung $[(ArO)_2Yb]_2$ glichen. Das 1H -NMR Spektrum dieser Kristalle verifizierte eindeutig das Edukt. Die Ausbeute wurde auf <5 % geschätzt. Es ist nicht klar, ob die Kristallisation des Edukts auf ein mögliches Schlenkgleichgewicht des gewünschten Produkts (Schema 85) oder auf Spuren nicht abreagierten Ausgangsmaterials zurückzuführen ist. Aufgrund der geringen Kristallausbeute und der Tatsache, daß bei längerem Stehenlassen nicht mehr Kristalle gebildet wurden, lässt sich vermuten, daß noch Spuren der Ausgangsverbindung vorgelegen haben und somit die Reaktion nicht vollständig beendet war. Das Abkühlen der Mutterlauge auf -27 °C führte weder zur Bildung von Einkristallen, noch zur Bildung eines amorphen Niederschlags.



Schema 84: Reaktion von $[(\text{ArO})_2\text{Yb}]_2$ mit einem Äquivalent TMPO.



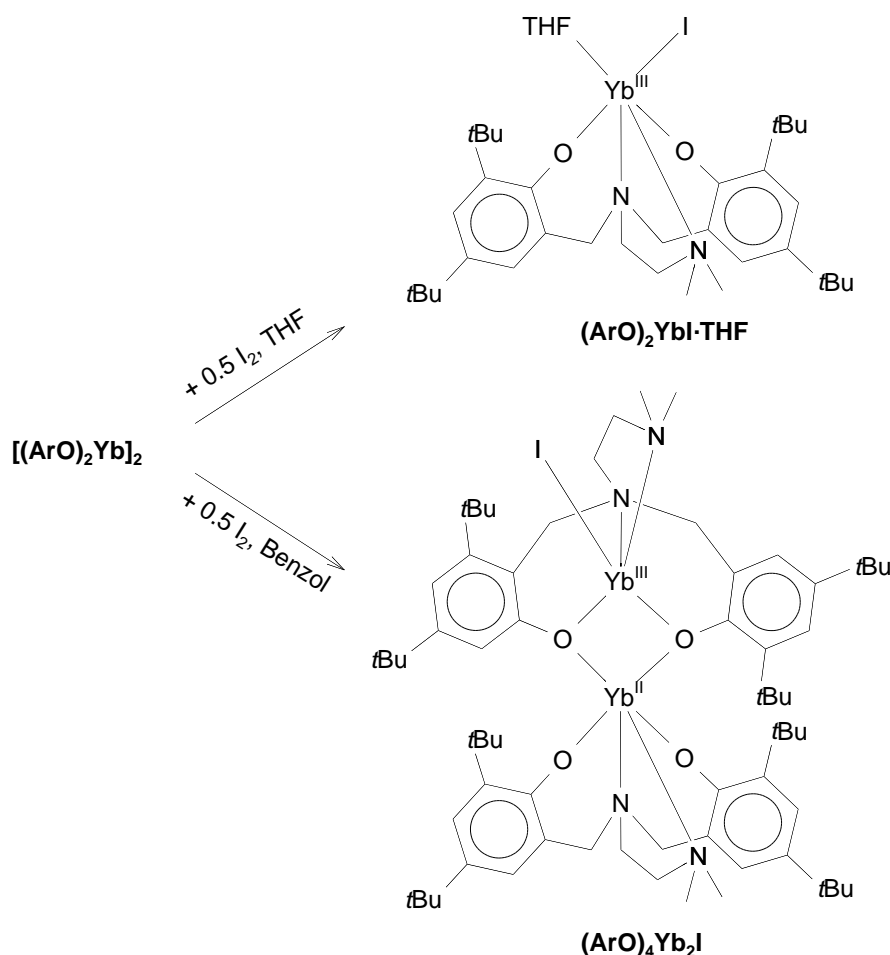
Schema 85: Formulierung des Schlenkgleichgewichts einer möglichen gemischt valenten Verbindung.

Reaktion mit Iod

Die Reaktion von $[(\text{ArO})_2\text{Yb}]_2$ mit 0.5 Äquivalenten Iod in THF führte zur Bildung des Komplexes $(\text{ArO})_2\text{YbI} \cdot \text{THF}$ in einer Ausbeute von 71 % (Schema 86).

Die Kristallstruktur (Abbildung 65) zeigt einen monomeren Yb(III)-Bis(phenolat) Komplex. Das sechsfach koordinierte Yb-Atom nimmt eine verzerrt oktaedrische Geometrie an. Dabei befinden sich die Atome O1, O2, N1 und I in äquatorialer Position, während sich die Atome N2 und O3 in axialer Position befinden. Ausgewählte Bindungsabstände befinden sich in Tabelle 18. Der Yb–I-Abstand ist mit 2.9478(4) Å im Bereich einer Yb(III)–I-Bindung (2.916(2) Å^[287] – 3.049(1) Å^[288]). Eine entsprechende Yb(II)–I-Bindung wäre aufgrund des größeren Ionenradius von Yb²⁺ (Yb²⁺ ist

bei sechsfach Koordination 0.152 Å größer als Yb^{3+})^[208] signifikant länger (3.054(1) Å^[289] – 3.2529(8) Å^[290]). Die Yb–O-Bindungen sind mit 2.114(4) Å bzw. 2.102(4) Å (Mittelwert: 2.108(4) Å) ebenfalls deutlich kürzer als die Yb–O-Bindungen in vergleichbaren Yb(II)-bis(phenolat) Komplexen (2.244(3) – 2.299(3) Å; Mittelwert = 2.274(3) Å),^[107] jedoch in der Größenordnung von Yb(III)–O-Bindungen (2.087(6) – 2.132(3) Å).^[286] Die Yb–N-Abstände reichen von 2.435(4) Å – 2.500(4) Å (Mittelwert: 2.468(4) Å) und sind gut mit denen ähnlicher Komplexe vergleichbar (2.444(6) Å^[286] – 2.575(3) Å^[291]) und deutlich kürzer als entsprechende Yb(II)–N-Bindungen (2.554(3) Å – 2.603(3) Å).^[292] Ebenso ist die Yb–O(THF)-Bindung mit 2.311(4) Å im Bereich von Yb(III)–O-Bindungen (2.310(3) Å^[293] – 2.366(7) Å^[286]; Yb(II)–O: 2.414(3) Å^[292] – 2.502(3) Å^[292]).



Schema 86: Reaktion von $[(\text{ArO})_2\text{Yb}]_2$ mit Iod in Gegenwart (oben) und Abwesenheit (unten) von THF.

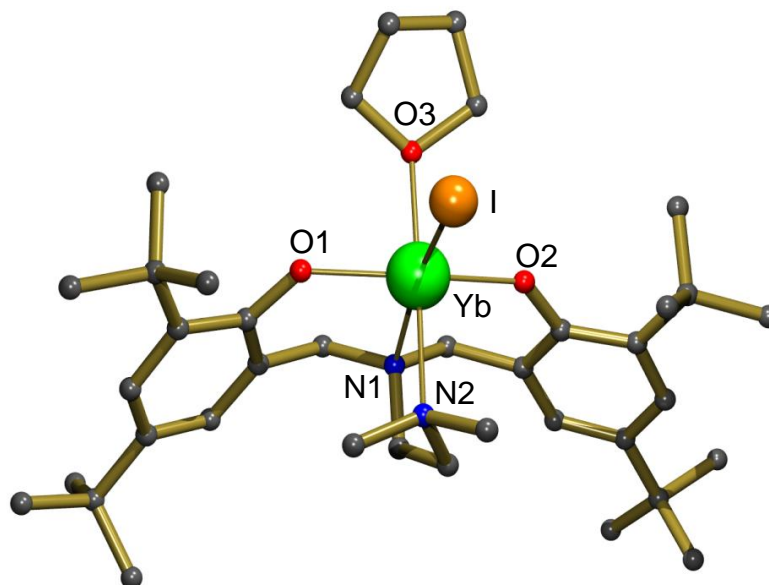


Abbildung 65: Kristallstruktur von $(\text{ArO})_2\text{YbI}$. Alle Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 18 angegeben.

$(\text{ArO})_2\text{YbI}$			
Yb – O1	2.114(4)	Yb – N1	2.435(4)
Yb – O2	2.102(4)	Yb – N2	2.500(4)
Yb – O3	2.311(4)	Yb – I	2.9478(4)
O1 – Yb – I	100.38(8)	O3 – Yb – N1	106.25(13)
I – Yb – O2	100.32(8)	N2 – Yb – N1	54.72(11)
O2 – Yb – N1	80.97(12)	N2 – Yb – O1	93.97(14)
N1 – Yb – O1	81.50(12)	N2 – Yb – O2	94.01(14)
O3 – Yb – I	89.65(9)	N2 – Yb – I	91.48(9)
O3 – Yb – O1	85.08(13)	N2 – Yb – O3	178.64(13)
O3 – Yb – O2	86.53(13)		

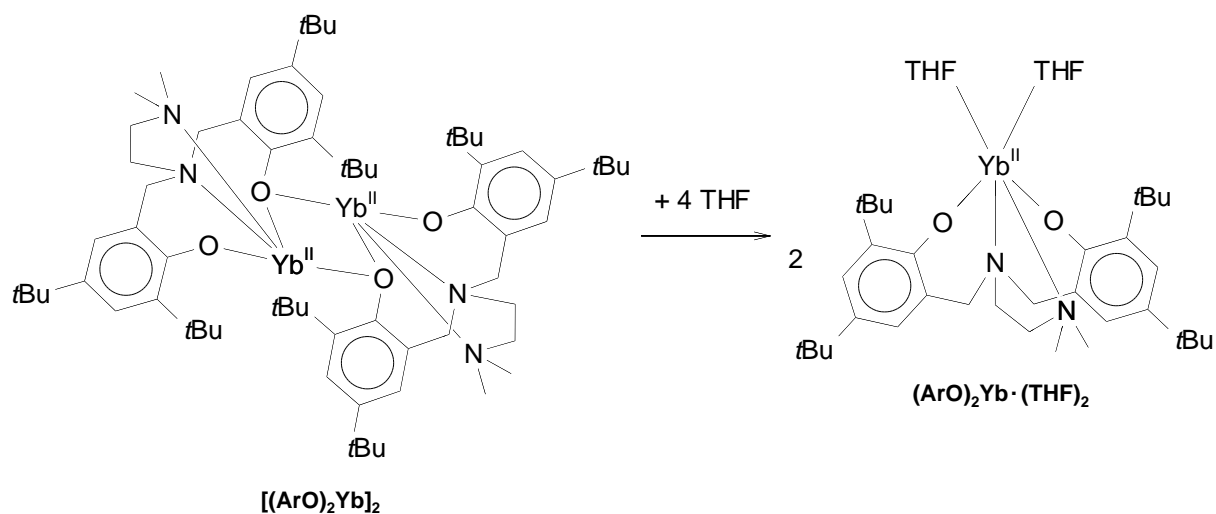
Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für $(\text{ArO})_2\text{YbI}$.

Die Kristallausbeute ist mit 71 % ziemlich hoch. Die Bildung einer monomeren Verbindung ist nicht verwunderlich, da bereits die dimere Ausgangsverbindung $[(\text{ArO})_2\text{Yb}]_2$ in Gegenwart von THF zu dem entsprechenden monomeren Komplex

$(\text{ArO})_2\text{Yb} \cdot (\text{THF})_2$ zerfällt (Schema 87).^[292] Dementsprechend wurde versucht, die Reaktion von $[(\text{ArO})_2\text{Yb}]_2$ mit 0.5 Äquivalenten Iod in Abwesenheit von THF durchzuführen. In der Tat kristallisierte die gewünschte gemischt valente Verbindung in Form von gelben Plättchen in einer Ausbeute von 74 %.

Die Kristallstruktur (Abbildung 66) zeigt einen bimetalischen Komplex in welchem die beiden Yb-Metalle über Sauerstoffatome zu einem planaren Yb_2O_2 -Vierring verknüpft sind. Yb2 ist verzerrt oktaedrisch koordiniert, mit den Atomen O1, O2, N3 und N4 in äquatorialer Ebene, und den Atomen O3 und O4 in axialer Position. Yb1 nimmt hingegen eine verzerrt pentagonal bipyramidale Geometrie an: Die Atome I und N1 befinden sich in axialer Position, während die Atome C1, C26, O1, O2 und N2 in äquatorialer Position sind. Eine Analyse der Bindungslängen (Tabelle 19) zeigt eindeutig, daß sich Yb1 im zweiwertigen und Yb2 im dreiwertigen Zustand befindet. Hierauf deuten die viel kürzeren Abstände der Yb2–O-Bindungen von 2.119(3) Å – 2.218(3) Å (Mittelwert: 2.169(3) Å) gegenüber den Yb1–O-Abständen von 2.375(3) Å bzw. 2.402(3) Å (Mittelwert: 2.389(3) Å). Erstere sind geringfügig länger, jedoch gut vergleichbar mit den Yb–O-Abständen im dreiwertigen $(\text{ArO})_2\text{YbI}$ (2.102(4) Å – 2.114(4) Å; Mittelwert: 2.108(4) Å). Die Yb1–O-Abstände sind, im Vergleich zu den Yb–O-Abständen der verbrückenden Sauerstoffatome im $[(\text{ArO})_2\text{Yb}]_2$ (2.297(5) Å – 2.349(5) Å; Mittelwert: 2.323(5) Å)^[286] geringfügig länger. Der Yb2–N3-Abstand ist mit 2.442(4) Å ebenfalls entschieden kürzer als der Yb1–N1-Abstand von 2.516(3) Å und gut mit dem Yb–N1-Abstand (2.435(4) Å) im $(\text{ArO})_2\text{YbI}$ vergleichbar. Der Yb2–N4-Abstand ist mit 2.576(4) Å allerdings nur geringfügig kürzer als der Yb1–N2-Abstand von 2.596(4) Å und signifikant länger als der Yb–N2-Abstand von 2.500(4) Å im $(\text{ArO})_2\text{YbI}$. Dies liegt daran, daß der Winkel O1–Yb2–O2 (81.81(11)°) im $(\text{ArO})_4\text{Yb}_2\text{I}$ aufgrund der verbrückenden Natur der Sauerstoffatome O1 und O2 deutlich geringer ist, als der entsprechende Winkel O3–Yb–I (89.65(9)°) im $(\text{ArO})_2\text{YbI}$. In Folge dessen vergrößert sich der gegenüberliegende Winkel N4–Yb2–N3 (72.00(12)°; Der Winkel N2–Yb–N1 im $(\text{ArO})_2\text{YbI}$ beträgt 54.72(11)°), wodurch eine Vergrößerung des Yb2–N4-Bindungsabstands resultiert. Der Yb–I-Abstand ist mit 3.061(1) Å im Bereich einer Yb(II)–I-Bindung (3.054(1) Å^[289] – 3.253(1) Å^[290]). Die Struktur von $(\text{ArO})_4\text{Yb}_2\text{I}$ läßt sich demzufolge besser als Ionenpaar beschreiben, das aus den beiden Fragmenten $[\text{Yb(II)I}]^+$ und $[(\text{ArO})_4\text{Yb(III)}]^-$ zusammengesetzt ist. Eine ähnliche Situation wurde auch in der gemischt valenten Verbindung

$[\text{Yb}_2\text{I}(\text{THF})_2(\text{NPPh}_3)_4]$ gefunden, welche durch die beiden Fragmente $[\text{YbI}(\text{THF})_2]^+$ und $[\text{Yb}(\text{NPPh}_3)_4]^-$ zustande kommt.^[106]



Schema 87: Bildung des monomeren Komplexes $(\text{ArO})_2\text{Yb} \cdot (\text{THF})_2$ in Gegenwart von THF.

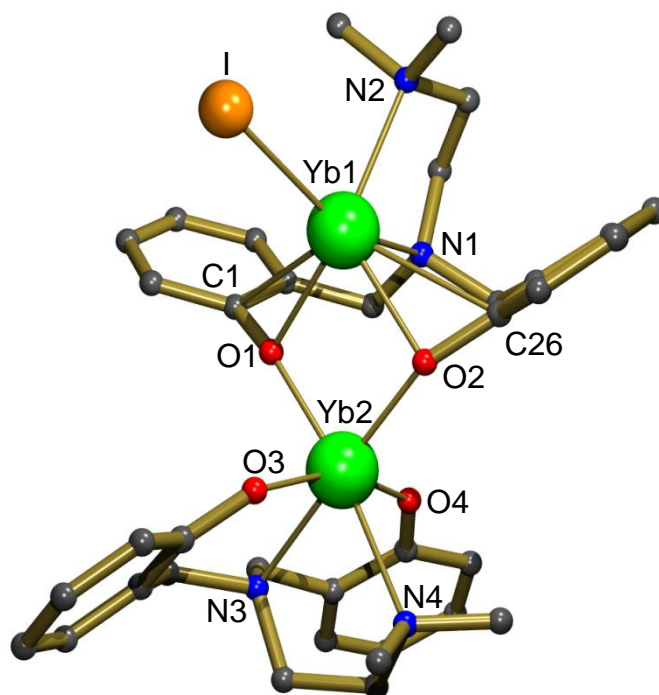


Abbildung 66: Kristallstruktur von $(\text{ArO})_4\text{Yb}_2\text{I}$. Alle Wasserstoffatome und *t*Bu-Gruppen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 19 angegeben.

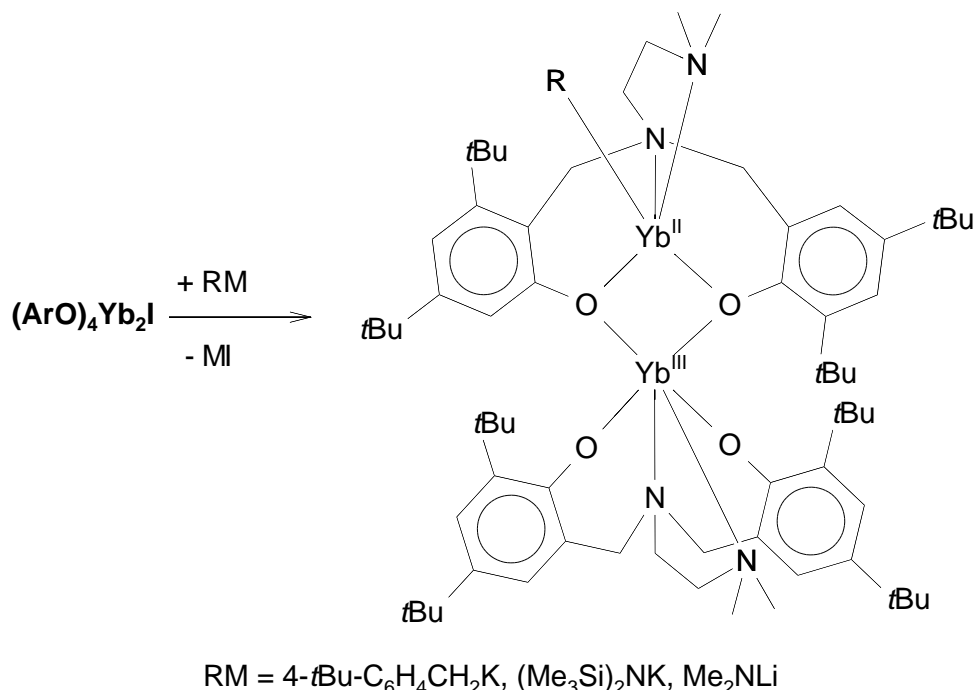
$(\text{ArO})_4\text{Yb}_2\text{I}$				$(\text{ArO})_2\text{YbI}$	
Yb1 – O1	2.375(3)	Yb2 – O2	2.218(3)	Yb – O1	2.114(4)
Yb1 – O2	2.402(3)	Yb2 – O3	2.119(3)	Yb – O2	2.102(4)
Yb2 – O1	2.241(3)	Yb2 – O4	2.163(3)	Yb – O3	2.311(4)
Yb1 – N1	2.516(3)	Yb2 – N3	2.442(4)	Yb – N1	2.435(4)
Yb1 – N2	2.596(4)	Yb2 – N4	2.576(4)	Yb – N2	2.500(4)
Yb1 – I	3.061(1)			Yb – I	91.48(9)
N3 – Yb2 – O1	99.45(11)	O3 – Yb2 – N3	80.14(11)	O3 – Yb – I	89.65(9)
O1 – Yb2 – O2	81.81(11)	O4 – Yb2 – O1	99.06(11)	N1 – Yb – N2	54.72(11)
O2 – Yb2 – N4	106.76(12)	O4 – Yb2 – O2	100.51(11)		
N4 – Yb2 – N3	72.00(12)	O4 – Yb2 – N4	81.78(11)		
O3 – Yb2 – O1	91.83(11)	O4 – Yb2 – N3	79.04(11)		
O3 – Yb2 – O2	100.14(11)	O3 – Yb2 – O4	157.81(11)		
O3 – Yb2 – N4	84.59(11)				

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für $(\text{ArO})_4\text{Yb}_2\text{I}$.

Die Kristallausbeute betrug 74 %. Um zu prüfen, ob die gemischt valente Verbindung phasenrein vorliegt, wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen (XRD) an verpulverten Einkristallen durchgeführt. Während der XRD Messung hat sich die Verbindung jedoch offensichtlich (reproduzierbar) zersetzt. Es wurde eine Braunfärbung beobachtet, was möglicherweise auf die Bildung von elementarem Iod zurückzuführen ist. Derartige Zersetzungsprozesse in Folge einer Röntgenbestrahlung wurden bereits bei der Bestrahlung von Halogeniden^[294] bzw. Halogenaten^[295-297] beobachtet.

Salzeliminierung mit Metallorganen

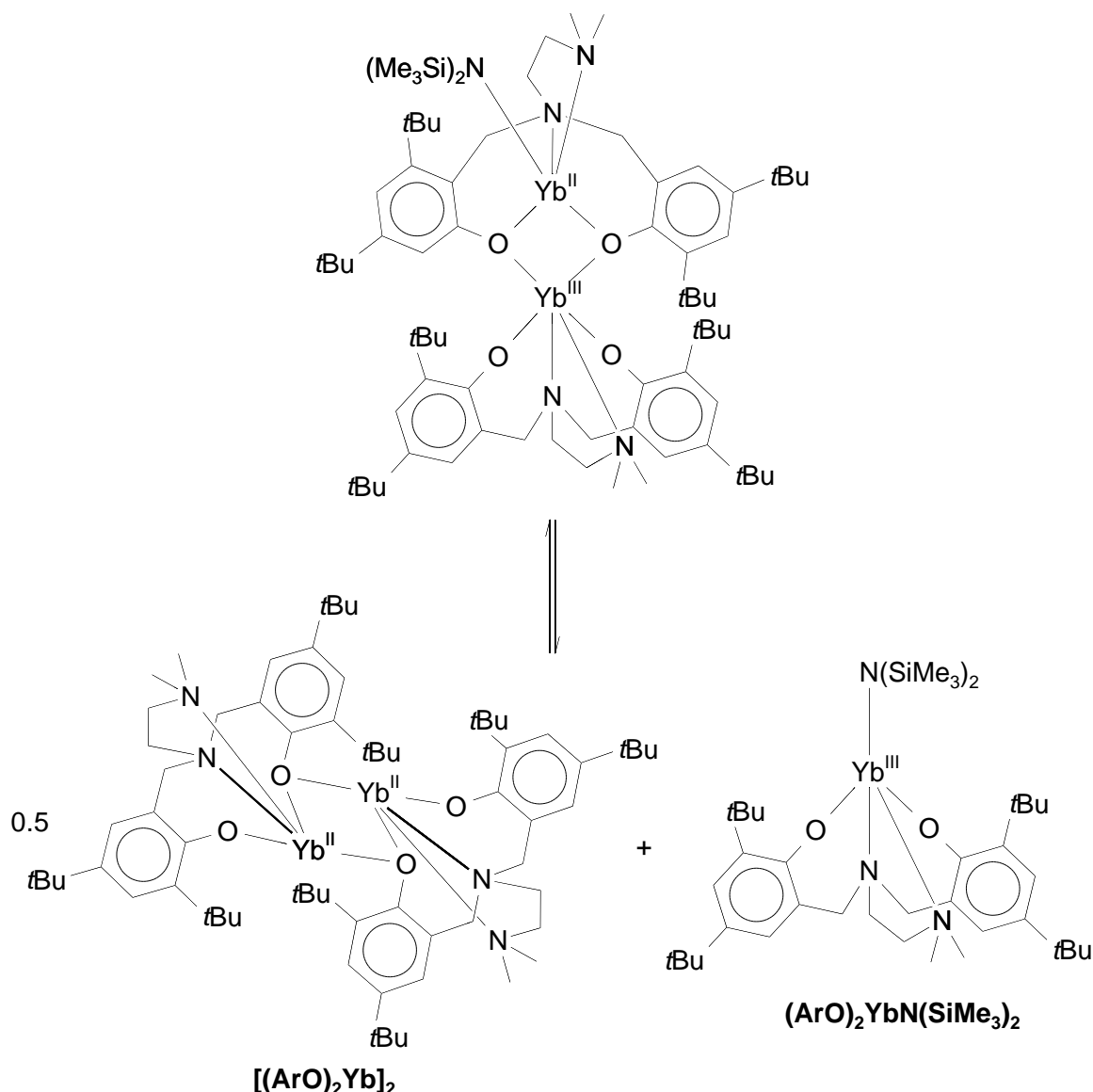
Der Austausch des Iods im $(\text{ArO})_4\text{Yb}_2\text{I}$ durch eine aktive Gruppe R wurde mit Kalium- bzw. Lithiumorganen versucht (Schema 88). Im Allgemeinen wurden 1:1 Mischungen der Edukte in Benzol vorgelegt und für 4-18 Std. kräftig geschüttelt. Während der Reaktionen konnte die Bildung farbloser Niederschläge beobachtet werden, möglicherweise KI bzw. LiI.



Schema 88: Reaktion von $(\text{ArO})_4\text{Yb}_2\text{I}$ mit RM.

a) Reaktion mit $4\text{-}t\text{Bu-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{K}$: Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 18 Std regelmäßig kräftig geschüttelt. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung konnten allerdings keine definierten Produkte isoliert werden.

b) Reaktion mit $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$: Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von vier Std. regelmäßig kräftig geschüttelt. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung begann bereits nach wenigen Minuten die Kristallisation von orange-roten Plättchen. Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (C_6D_6) dieser Kristalle verifiziert eindeutig die Verbindung $[(\text{ArO})_2\text{Yb}]_2$, welche die Ausgangsverbindung zur Darstellung der gemischt valenten Verbindung $(\text{ArO})_4\text{Yb}_2\text{I}$ darstellt. Die Kristallausbeute war mit 50 % quantitativ bezogen auf eingesetztes Yb(II). Es ist möglich, daß die gewünschte dimere Anordnung aufgrund des sterischen Anspruchs der $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe instabil ist und somit durch Ligandaustauschreaktionen, entsprechend Schema 89, zerfällt. Ein sterisch weniger anspruchsvoller Ligand könnte diese Problematik unter Umständen umgehen.



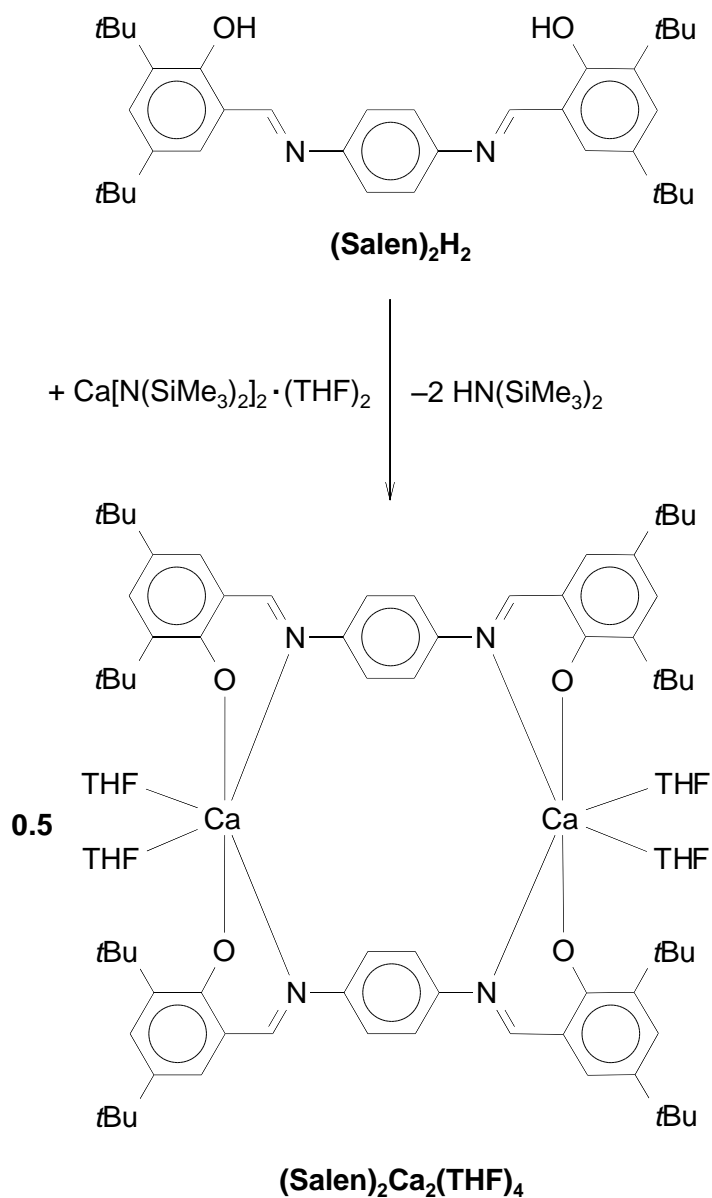
Schema 89: Formulierung eines möglichen Schlenkgleichgewichts der gemischt valenten Verbindung zu den entsprechenden monovalenten Verbindungen.

c) Reaktion mit LiNMe₂: Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 18 Std. gerührt (Vortex). Während dieser Zeit bildete sich sehr viel Niederschlag. Vermutlich war neben Lil auch das gewünschte Produkt unlöslich im verwendeten Lösungsmittel. Folglich ist eine Trennung möglicher Produkte vom ausgefallenen Lil nicht möglich, da der Zusatz polarer Lösungsmittel vermieden werden muss (siehe oben).

6.1.2 Rigide Bis(phenolat) Systeme

Die Labilität der dimeren Struktur des oben beschriebenen Bis(phenolat) Systems in Gegenwart von polaren Lösungsmitteln führte zur Verwendung eines Salen-

Liganden (Schema 90). Dieser ist aufgrund seiner Rigidität nicht in der Lage als zweizähniger Ligand an nur einem Metallion zu koordinieren. Innerhalb des Arbeitskreises wurde der Ligand $(\text{Salen})_2\text{H}_2$ bereits im Rahmen der Arbeiten von Sven Range mit $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ umgesetzt (Schema 90). Das resultierende Strukturmotiv (Abbildung 67) zeigt, daß die Ca-Atome jeweils oktaedrisch von zwei Salen-Sauerstoff- und zwei Salen-Stickstoff-Atomen in äquatorialer Position und zwei THF-Sauerstoff-Atomen in axialer Position koordiniert sind. Aufgrund der parallelen in der Chemie von Ca^{II} und Yb^{II} (siehe 1.2) sollte es möglich sein, auf gleichem Weg das analoge $(\text{Salen})_2\text{Yb}^{\text{II}}_2(\text{THF})_4$ darzustellen. Dieses System würde sich hervorragend für die beabsichtigte selektive Oxidation eines Yb-Atoms eignen, so daß formal ein THF-Molekül ausgetauscht würde (Schema 91).



Schema 90: Reaktion des Salen Liganden mit einem Äquivalent $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2] \cdot (\text{THF})_2$.

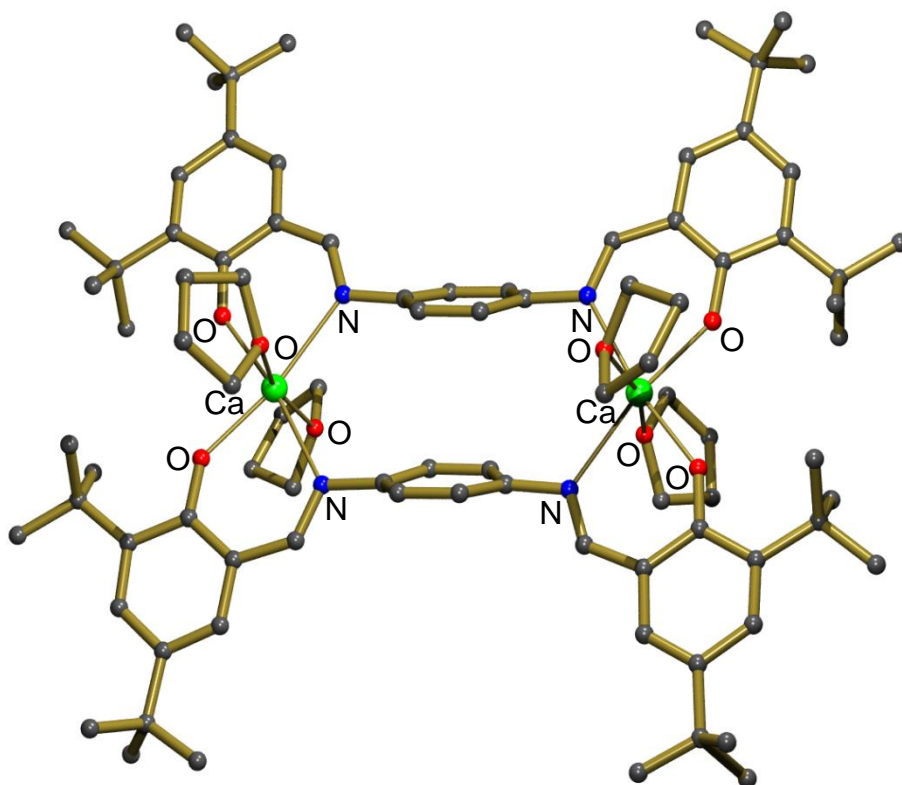
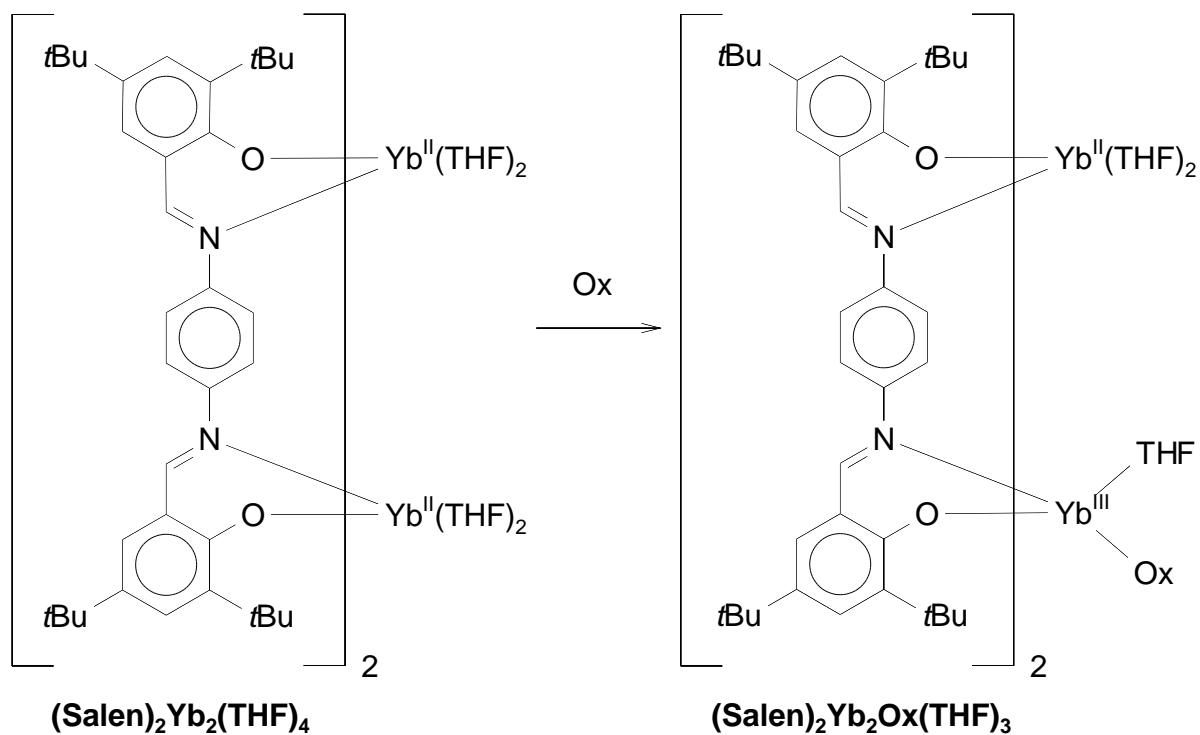


Abbildung 67: Kristallstruktur von $(\text{Salen})_2\text{Ca}_2(\text{THF})_4$. Alle Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.



Schema 91: Schematische Darstellung der selektiven Oxidation eines Yb(II)-Atoms.

Reaktion mit $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$

Es wurde versucht, den Komplex $(\text{Salen})_2\text{Yb}^{\text{II}}_2(\text{THF})_4$ analog zu der Synthese des entsprechenden Ca-Komplexes (Schema 90) zu synthetisieren. Eine Kristallisation blieb allerdings aus, lediglich ein starkes Ausölen der Reaktionsmischung wurde beobachtet.

Möglicherweise führt der geringfügig größere Ionenradius von Yb^{2+} im Gegensatz zu Ca^{2+} (+0.02 Å bei sechsfacher Koordination)^[208] zu einer unzureichenden Absättigung des Metallzentrums durch den Ligandenkäfig, wodurch es zur Bildung von Oligomeren unterschiedlicher Länge kommen kann (Abbildung 68). Derartige Assoziationen wurden beispielsweise bereits bei sterisch unzureichend abgesättigten Lanthanoid-Alkoxiden beobachtet, was zu der Bildung von Ölen führte.^[298-300]

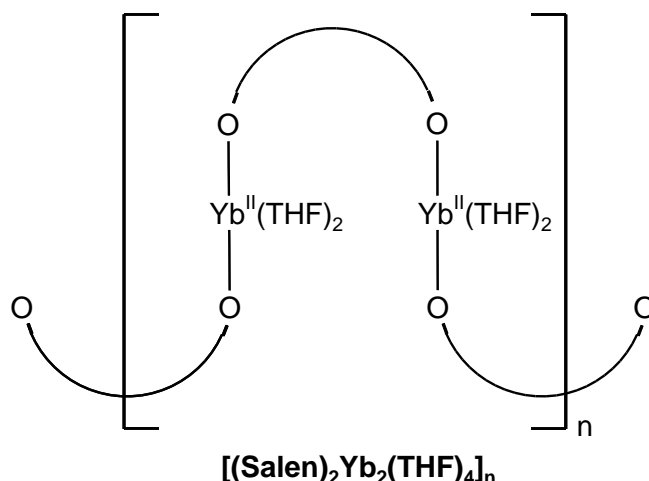
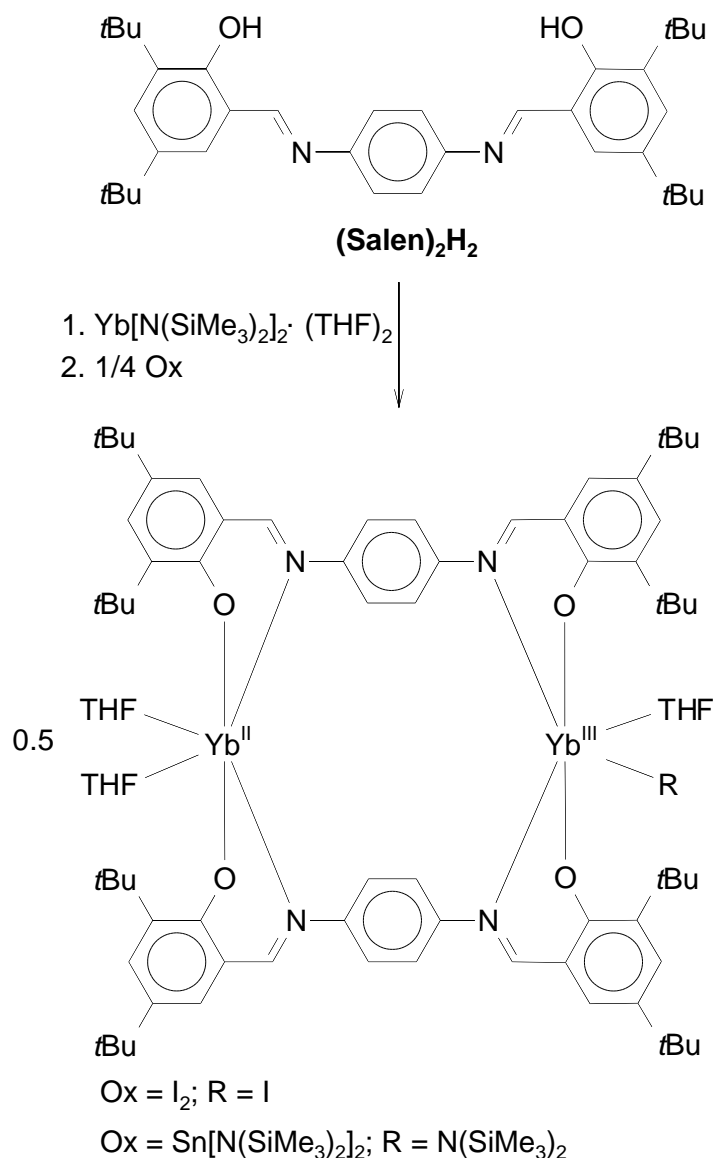


Abbildung 68: Schematische Darstellung der Bildung von oligomeren Strukturen.

Trotz der Unzugänglichkeit des dimeren $(\text{Salen})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_4$ wurde versucht, durch *in situ* Generation von $[(\text{Salen})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_4]_n$ und anschließender selektiver Oxidation eines Yb-Atoms eine gemischt valente Verbindung zu erhalten (Schema 92).



Schema 92: *In situ* Generation von $[(\text{Salen})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_4]_n$ und anschließende selektive Oxidation eines Yb-Atoms.

Reaktion mit Iod

Die *in situ* Reaktion von $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2 / (\text{Salen})_2\text{H}_2$ mit I_2 führte zur Bildung von vielen gelben Kristallen, welche für eine Röntgenstrukturanalyse allerdings zu klein waren. Die Kristalle wurden isoliert und mit H_2O gequenchet. Das ^1H -NMR Spektrum in C_6D_6 zeigte ein Ligand/THF Verhältnis von 1:1, was möglicherweise auf die Bildung folgender Verbindung zurückzuführen ist:

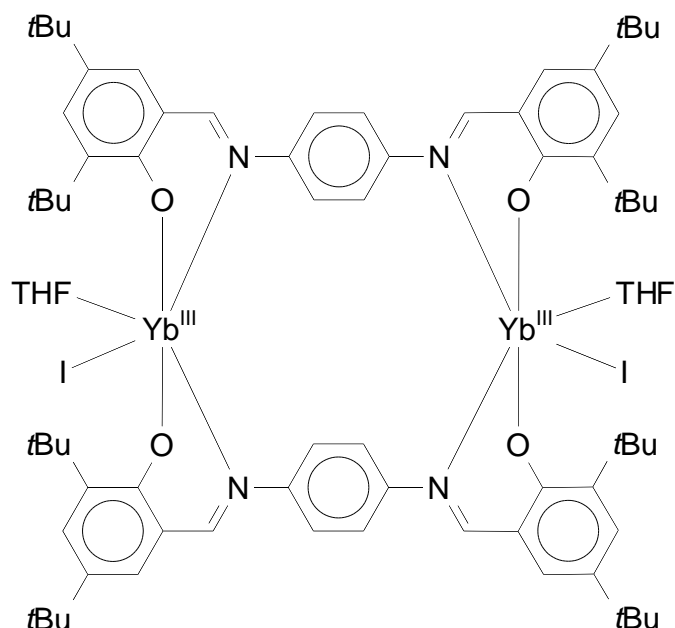


Abbildung 69: Schematische Darstellung von $(\text{Salen})_2\text{Yb}_2\text{I}_2(\text{THF})_2$.

Möglicherweise ist die Oxidation nicht selektiv abgelaufen. Da die Kristallausbeute jedoch 93 % (bezogen auf eingesetzte Yb-Verbindung) beträgt und beim Überprüfen der Stöchiometrie festgestellt wurde, daß die falsche Menge Iod eingesetzt wurde, ist das Experiment unter Verwendung der richtigen Menge I_2 und selbigen Reaktionsbedingungen wiederholt worden. Es konnte jedoch kein definiertes Produkt isoliert werden.

Reaktion mit $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$

Die *in situ* Reaktion von $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2 / (\text{Salen})_2\text{H}_2$ mit $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ergab nicht identifizierbare Produkte.

6.1.3 β -oxo- δ -Diimin Systeme

β -oxo- δ -Diimin Systeme (BODDI Systeme; Abbildung 70) wurden als geeignete Liganden für bimetallische Systeme untersucht. Diese dianionischen Liganden sind aufgrund ihrer Rigidität nicht in der Lage ein einzelnes Metallion über die beiden Koordinationsstellen an den Stickstoffatomen zu binden. Aus der Calcium-Chemie war innerhalb des Arbeitskreises durch die Arbeiten von Dirk Piesik bekannt, daß das DIPP-substituierte BODDI-System ($\text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{R} = \text{DIPP} = 2,6\text{-}(\text{iPr})_2\text{-C}_6\text{H}_3$), bei Reaktion mit $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ die homoleptische bimetallische Verbindung (Schema 93) bildet.

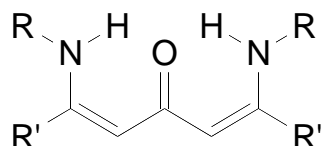
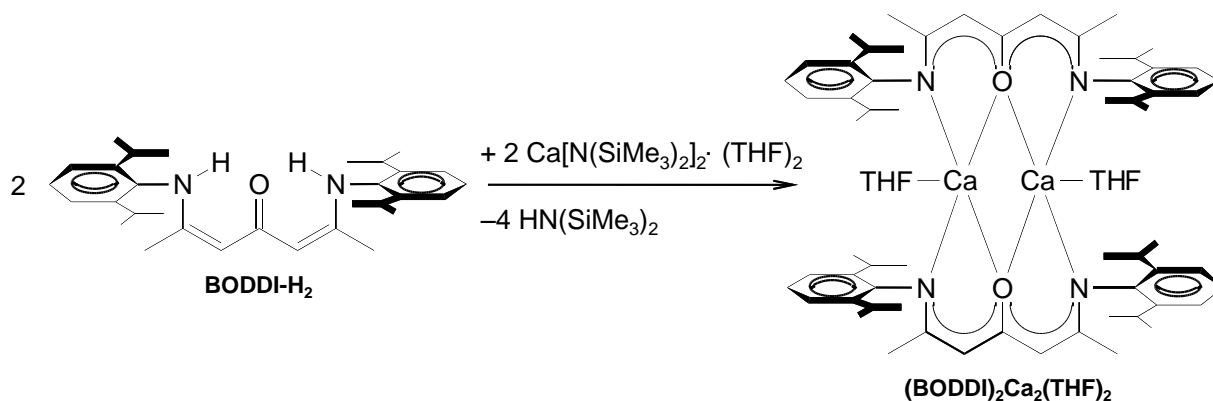


Abbildung 70: Schematische Darstellung von BODDI Liganden; R, R' = Alkyl, Aryl.



Schema 93: Schematische Darstellung der Synthese von $(\text{BODDI})_2\text{Ca}_2(\text{THF})_2$.

Reaktion mit $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$

Reaktion von $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ mit einem Äquivalent BODDI- H_2 (analog zur entsprechenden Synthese mit $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$) führte zur Bildung von $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ in einer Ausbeute von 77 % als dunkel braunes Pulver. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 71) konnten durch Überschichten einer konzentrierten benzolischen Lösung mit Hexan erhalten werden.

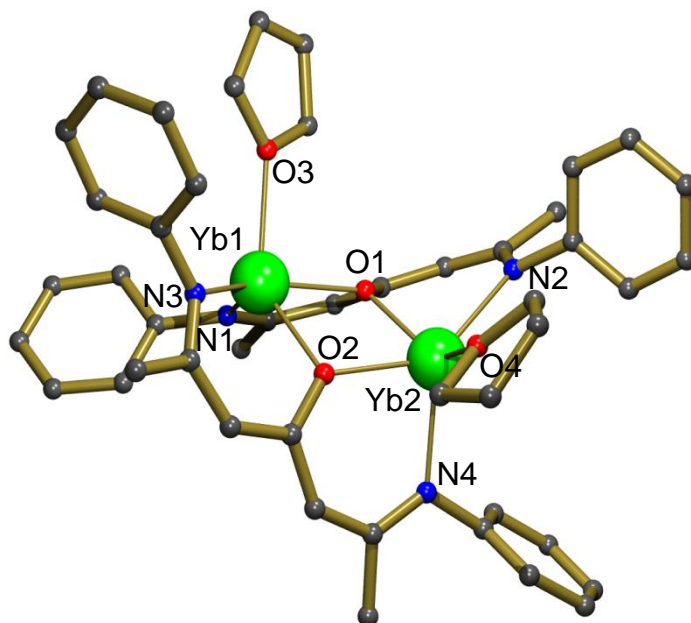


Abbildung 71: Kristallstruktur von $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$. Alle Wasserstoffatome und *i*Pr-Gruppen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Die Kristallstrukturen von $(\text{BODDI})_2\text{M}_2(\text{THF})_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Yb}$) sind isomorph. Die Zellparameter zeigen eine gute Übereinstimmung:

	$(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$	$(\text{BODDI})_2\text{Ca}_2(\text{THF})_2$
$a [\text{\AA}]$	22.6941(6)	22.5784(7)
$b [\text{\AA}]$	22.6261(6)	22.5866(8)
$c [\text{\AA}]$	27.0259(6)	26.9834(10)
$\alpha = \beta = \gamma [^\circ]$	90	90
$V [\text{\AA}^3]$	13877.2(6)	13760.7(8)

Tabelle 20: Zellparameter von $(\text{BODDI})_2\text{M}_2(\text{THF})_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Yb}$).

Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Dimer ohne offensichtliche Symmetrie mit einem halben kokristallisierten Benzolmolekül, welches über einem Inversionszentrum angeordnet ist. Die beiden Yb-Atome sind symmetrisch über Ligand-Sauerstoffatome miteinander verbrückt. Der resultierende Yb_2O_2 -Ring ist annähernd planar. Beide Yb-Atome weisen eine verzerrt quadratisch pyramidale Koordinationsgeometrie auf. In Tabelle 21 sind ausgewählte Bindungslängen zusammengefasst. Alle Yb-X-Abstände ($\text{X} = \text{N}, \text{O}$) sind geringfügig länger als die entsprechenden

Bindungsabstände in dem analogen Ca-Komplex. Dies ist auf den etwas größeren Ionenradius von Yb^{2+} im Vergleich zum Ca^{2+} zurückzuführen (+ 0.02 Å bei sechsfacher Koordination).^[208] Die Yb–N-Abstände (Mittelwert: 2.425(3) Å) sind im Bereich von Yb(II)–N-Bindungen vergleichbarer β -Diketiminat-Komplexe (2.374(4) Å^[301] – 2.447(6) Å^[302]).

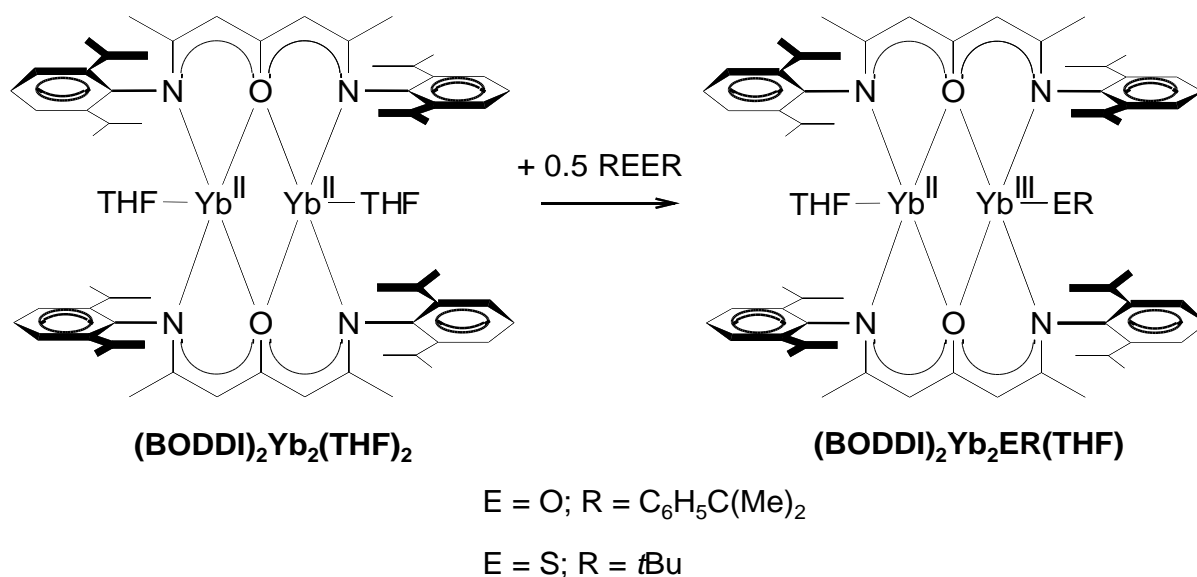
(BODDI) ₂ Yb ₂ (THF) ₂		(BODDI) ₂ Ca ₂ (THF) ₂	
Yb – N	2.387(3) – 2.460(3) Mittelwert: 2.425(3)	Ca – N	2.381(2) – 2.426(2) Mittelwert: 2.407(2)
Yb – O	2.294(2) – 2.335(2) Mittelwert: 2.313(2)	Ca – O	2.254(2) – 2.290(2) Mittelwert: 2.271(2)
Yb – O(THF)	2.423(3) – 2.417(3) Mittelwert: 2.420(3)	Ca – O(THF)	2.393(2) – 2.388(2) Mittelwert: 2.391(2)

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen (Å) für (BODDI)₂M₂(THF)₂ (M = Ca, Yb).

Die NMR-Spektren von (BODDI)₂M₂(THF)₂ (M = Ca, Yb) sind ebenfalls nahezu identisch.

Reaktion mit Dichalkogeniden

a) Die Reaktion von (BODDI)₂Yb₂(THF)₂ mit DCP (DCP = Dicumylperoxid, Schema 94) bei 85 °C führte nach wenigen Minuten zur Bildung von langen, schwarz-violetten Nadeln. Beim Abkühlen auf RT entstanden sehr viele Nadeln. Die Kristalle wurden isoliert und ein ¹H-NMR Spektrum aufgenommen: Es handelte sich bei der kristallisierten Verbindung lediglich um die Ausgangsverbindung (BODDI)₂Yb₂(THF)₂. Womöglich ist durch die erhöhte Reaktionstemperatur ein Teil des Lösungsmittels verdampft, wodurch sich ein Impfkristall bildete, welcher eine rasche Kristallisation des Edukts auslöste. Unter den gegebenen Umständen ist Dicumylperoxid folglich nicht geeignet um (BODDI)₂Yb₂(THF)₂ zu oxidieren.

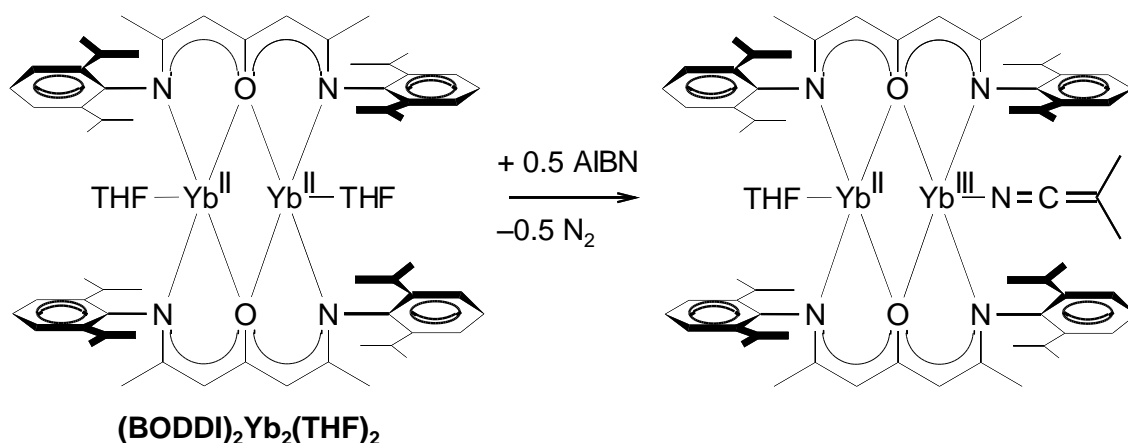


Schema 94: Reaktion von $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ mit Dichalkogeniden.

b) Die Reaktion von $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ mit Di-*t*Bu-disulfid (Schema 94) ergab nicht identifizierbare Produkte.

Reaktion mit AIBN

$(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ wurde zusammen mit einem halben Äquivalent AIBN in Toluol vorgelegt (Schema 95). Es wurde kurz zum Rückfluß erhitzt und anschließend langsam im Wasserbad auf RT abgekühlt. Dabei bildeten sich bereits dunkel orangene Plättchen. Abkühlen auf -27°C führte zu einer größeren Kristallausbeute.



Schema 95: Reaktion von $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ mit AIBN.

Aufgrund der Tatsache, daß die Kristalle stark verzwilligt waren, ist die Kristallstrukturanalyse (Abbildung 72) nur von mäßiger Qualität. Folglich können die folgenden Strukturparameter nicht ausführlich mit Fehlern diskutiert werden. Die

Verbindung kristallisiert als Dimer mit verbrückenden Ligand-Sauerstoffatomen. Der resultierende Yb_2O_2 -Ring ist annähernd planar. Zwischen den beiden Yb-Atomen koordiniert ebenfalls ein kleines, zweiatomiges Molekül, möglicherweise N_2 oder ein CN-Ligand. Da es sich in der Tat um einen Cyanid-Liganden handelt und nicht um eine mögliche N_2^{2-} -Einheit, konnte durch einen äußerst empfindlichen und spezifischen Cyanid-Nachweis,^[303] welcher sich als positiv erwies, gezeigt werden. Dieser ist über zwei Positionen fehlgeordnet. Das Cyanid-Kohlenstoffatom verbrückt beide Yb-Zentren, während das Cyanid-Stickstoffatom an nur ein Yb-Atom koordiniert ist. Es ist aufgrund der Qualität der Struktur jedoch nicht auszuschließen, daß zwei Cyanideinheiten enthalten sind. Eine Analyse der Bindungslängen (Tabelle 22) deutet jedoch darauf hin, daß beide Metallzentren eine mittlere Oxidationsstufe (je +2.5) einnehmen. Folglich ist nur ein Cyanid-Ligand enthalten. Die Bindungslängen zu Yb1 und Yb2 sind in der gleichen Größenordnung. Die mittleren Yb1-O- und Yb2-O-Bindungsabstände sind mit 2.278 Å bzw. 2.277 Å zwar geringfügig kürzer als die entsprechenden Yb(II)-O-Abstände im $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ (Mittelwert: 2.313(2) Å), jedoch signifikant länger als verbrückende Yb-O-Abstände in Yb(III)-phenolaten (Mittelwert: 2.215(2) Å)^[304] und die Yb(III)-O-Abstände (Mittelwert: 2.182 Å) der gemischt valenten Verbindung $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2\text{I}(\text{THF})$ (siehe unten). Die mittleren Yb1-N- und Yb2-N-Abstände sind mit 2.426 Å bzw. 2.434 Å im Bereich der Yb(II)-N-Bindungslängen im $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ (Mittelwert: 2.425(3) Å) und folglich deutlich länger als die Yb(III)-N-Bindungslängen im $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2\text{I}(\text{THF})$ (Mittelwert: 2.297 Å). Die mittleren Yb-O(THF)-Abstände sind hingegen deutlich kürzer (Mittelwert: 2.371 Å) als die entsprechenden Abstände der Ausgangsverbindung $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ (Mittelwert: 2.420(3) Å). Es wird vermutet, daß eine gemischt valente $\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$ Verbindung vorliegt, in welcher ein schneller Wechsel der Oxidationszustände der jeweiligen Metallzentren eintritt. Ein solches System ist nach Robin und Day zu einem gemischt valenten System der Klasse III kategorisiert worden.^[119] Der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindungsabstand (Mittelwert: 1.137 Å) ist im Bereich einer typischen CN Dreifachbindung (1.13-1.16 Å).^[202] Die Bindungen zwischen Ytterbium und dem Cyanidliganden variieren zwischen 2.452 Å und 2.848 Å (Mittelwert: 2.653 Å). Da der vorliegende Komplex den ersten Yb-Cyanid Komplex darstellt, kann kein Vergleich der Yb-CN-Bindungslänge mit Literaturdaten unternommen werden.

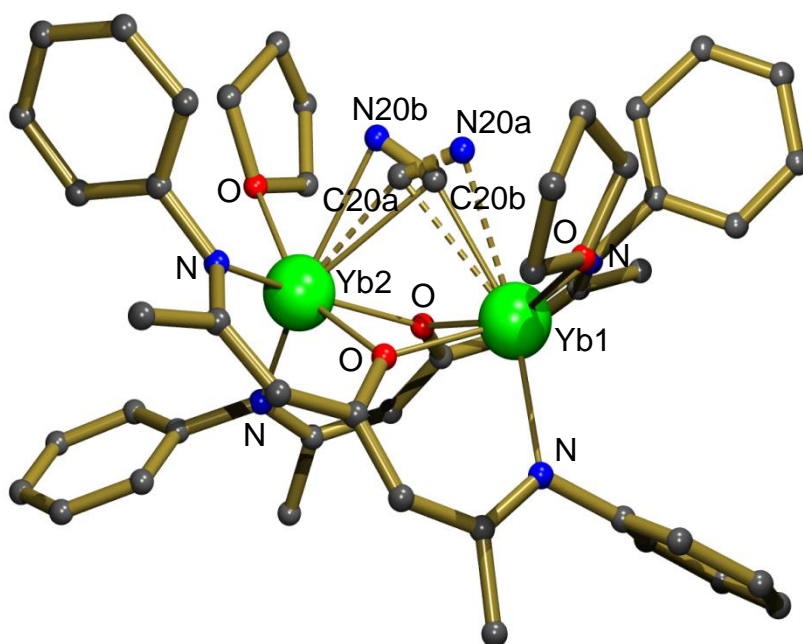


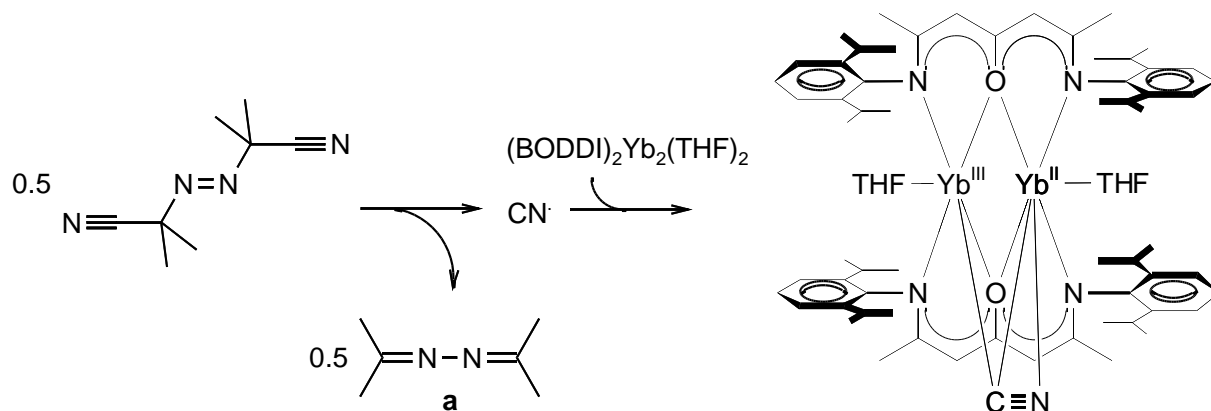
Abbildung 72: Kristallstruktur von $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2\text{CN}(\text{THF})_2$. Alle Wasserstoffatome und *i*Pr-Gruppen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

$(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2\text{CN}(\text{THF})_2$				$(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$	
Yb1 – O1	2.271	Yb2 – O1	2.281	Yb – N	Mittelwert: 2.425(3)
Yb1 – O2	2.285	Yb2 – O2	2.273	Yb – O	Mittelwert: 2.313(2)
Yb1 – O3	2.364	Yb2 – O3	2.377	Yb – O(THF)	Mittelwert: 2.420(3)
Yb1 – N1	2.458	Yb2 – N2	2.415		
Yb1 – N3	2.394	Yb2 – N4	2.453		
Yb1 – C20a	2.807	Yb2 – C20a	2.467		
Yb1 – C20b	2.452	Yb2 – C20b	2.848		
Yb1 – N20a	2.675	Yb1 – N20b	2.667		
C20a – N20a	1.136	C20b – N20b	1.137		

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen (Å) von $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2\text{CN}(\text{THF})_2$.

Für die Herkunft des Cyanids wird folgender Mechanismus vorgeschlagen: Das AIBN zerfällt durch eine homolytische Bindungsspaltung in CN-Radikale und Acetonazin **a** (Schema 96). Letzteres konnte eindeutig durch GC/MS Unter-

suchungen identifiziert werden. Die GC/MS Untersuchung von reinem AIBN führte hingegen nicht zur Detektion von Acetonazin. Darüber hinaus ist in der Literatur bislang keine derartige Zersetzung von AIBN beschrieben worden.

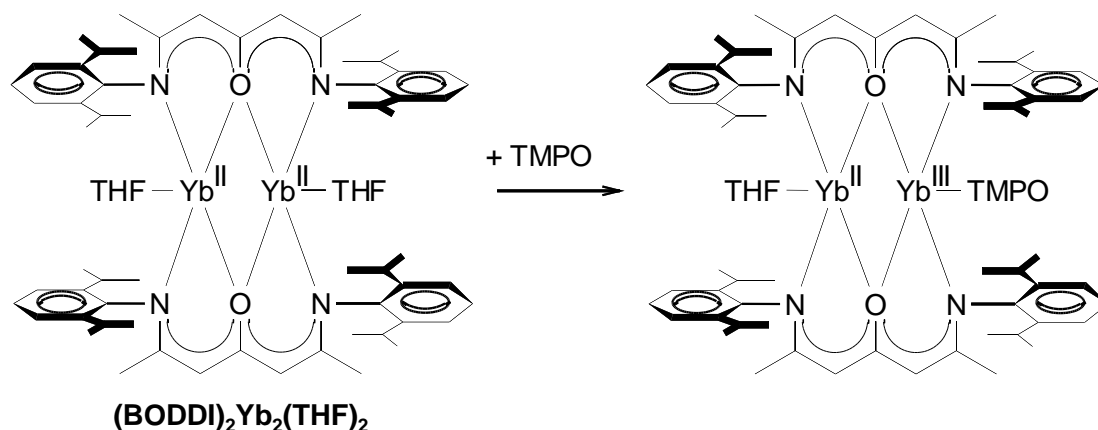


Schema 96: Möglicher Mechanismus des Zerfalls von AIBN zum CN^\bullet -Radikal und Acetonazin **a**.

Reaktion mit TMPO

Aus der Reaktion von CN -Radikalen mit $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ ergab sich die Fragestellung, ob stabile Radikale wie z. B. TMPO (siehe 1.4) ebenfalls eingesetzt werden können um ein Yb-Zentrum selektiv zu oxidieren.

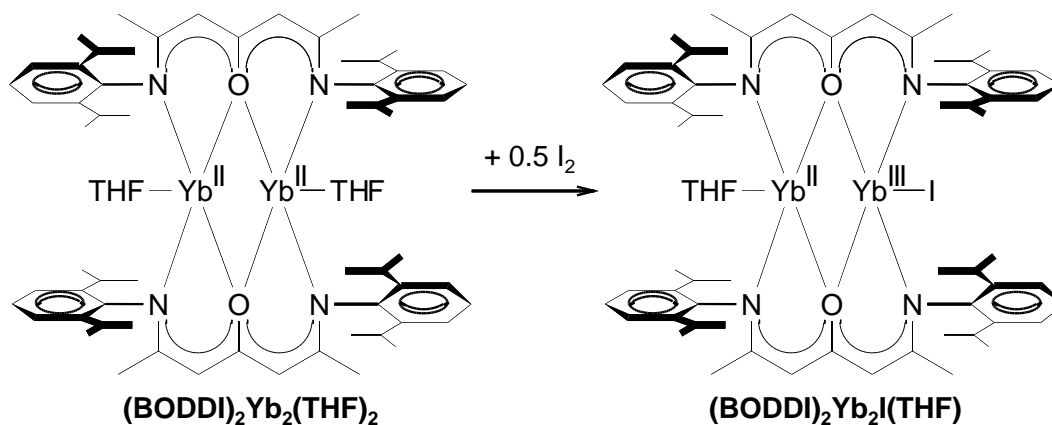
Die Reaktion von $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ mit TMPO (Schema 97) zeigte im ^1H -NMR Spektrum nach acht Std. bei 75°C einen vollständigen Umsatz der Ausgangsverbindung. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung konnte allerdings kein definiertes Produkt erhalten werden.



Schema 97: Reaktion von $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ mit TMPO.

Reaktion mit Iod

Die Reaktion von $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ mit einem halben Äquivalent I_2 (Schema 98) führte zu der gewünschten Verbindung $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2\text{I}(\text{THF})$ in Form von dunklen, fast schwarzen Kristallen in einer Ausbeute von 23 %.



Schema 98: Reaktion von $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ mit I_2 .

Die Kristallstrukturanalyse (Abbildung 73) zeigt ein Dimer ohne offensichtliche Symmetrie. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung $\text{BODDI}_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ ist formal ein THF Molekül gegen ein I^- -Ion ausgetauscht. Die Strukturen sind allerdings nicht isomorph. Die Zellparameter sind deutlich verschieden:

	(BODDI) ₂ Yb ₂ I(THF)	(BODDI) ₂ Yb ₂ (THF) ₂
a [Å]	22.8437(13)	22.6941(6)
b [Å]	17.7146(10)	22.6261(6)
c [Å]	17.5103(10)	27.0259(6)
α [°]	90	90
β [°]	101.61	90
γ [°]	90	90
V [Å ³]	6940.7(7)	13877.2(6)

Tabelle 23: Zellparameter von (BODDI)₂Yb₂I(THF) und (BODDI)₂Yb₂(THF)₂.

Die beiden Yb-Atome sind über Ligand-Sauerstoffatome miteinander verbrückt. Beide Yb-Atome sind fünffach koordiniert und weisen eine verzerrt quadratisch pyramidale Geometrie auf. Für Yb1 befinden sich die Atome O1, O2, N3 und I in äquatorialer Position, während N1 die axiale Position besetzt. Für Yb2 befinden sich die Atome O1, O2, O3 und N2 in äquatorialer Position und das Atom N4 besetzt die axiale Position. Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 24 dargestellt. Die Strukturparameter können jedoch nicht ausführlich mit Fehlern diskutiert werden, da noch eine hohe Restelektronendichte (4x2 Elektronen) vorhanden ist und es somit zu unrealistischen Schwingungen von Atomen in dieser Nähe kommt. Die Yb–X-Abstände (X = O, N, I) deuten darauf hin, daß Yb1 einen dreiwertigen und Yb2 einen zweiwertigen Zustand einnimmt. Die Yb2–O_n-Abstände (n = 1, 2; Mittelwert: 2.324 Å) sind im Bereich der Yb–O_n-Abstände (n = 1, 2; Mittelwert: 2.313(2) Å) im BODDI₂Yb₂(THF)₂. Die Yb1–O-Abstände (Mittelwert: 2.182 Å) sind signifikant kürzer und im Bereich von Yb(III)–O-Bindungen.^[304] Korrespondierend sind die Yb2–N-Abstände (Mittelwert: 2.419 Å) ebenfalls deutlich länger als die Yb1–N-Abstände (Mittelwert: 2.297 Å) und im Bereich der Yb–N-Abstände im BODDI₂Yb₂(THF)₂ (2.425(3) Å). Der Yb–I-Abstand ist mit 2.866 Å der bislang kürzeste beobachtete Yb–I-Abstand (2.916(2)^[287] – 3.049(1) Å^[288]), was ebenfalls das Vorliegen eines Yb³⁺-Ions stützt. Aufgrund der Separation der Valenzzustände der beiden Yb-Atome entspricht diese Verbindung nach Robin und Day^[119] einem Komplex der Klasse I.

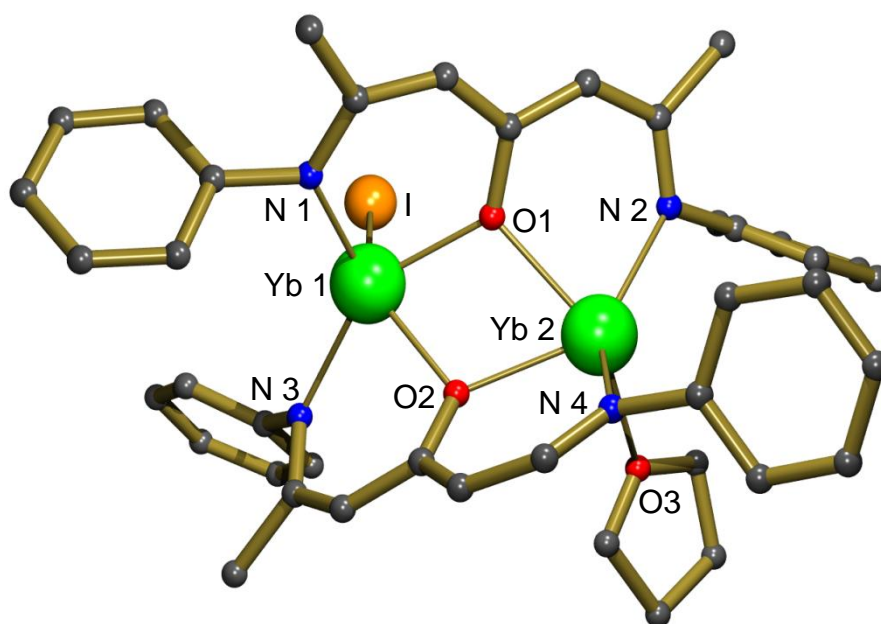


Abbildung 73: Kristallstruktur von $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2\text{I}(\text{THF})$. Alle Wasserstoffatome und *i*Pr-Gruppen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

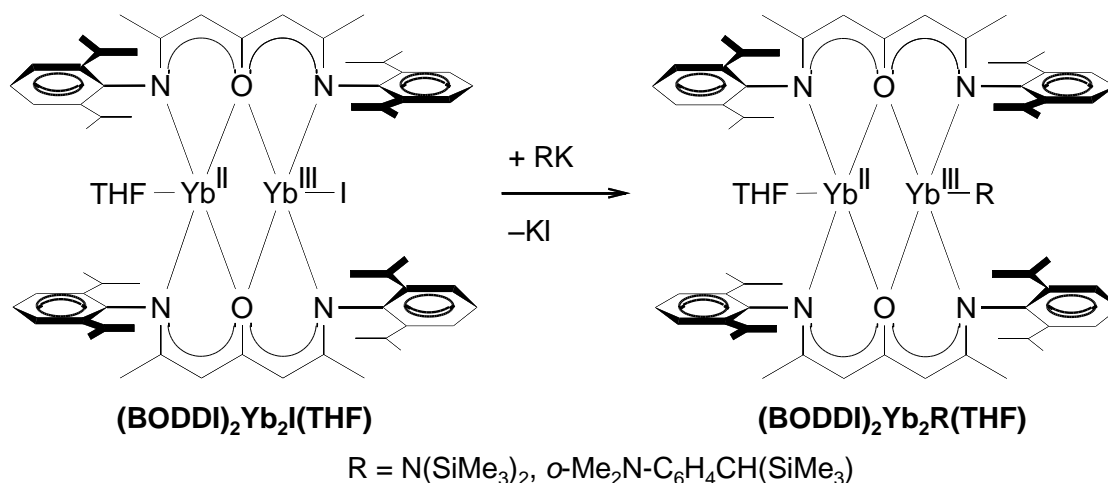
$(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2\text{I}(\text{THF})$				$(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$	
Yb1 – O1	2.175	Yb2 – O1	2.334	Yb – N	Mittelwert: 2.425(3)
Yb1 – O2	2.188	Yb2 – O2	2.314	Yb – O	Mittelwert: 2.313(2)
Yb1 – N1	2.264	Yb2 – O3	2.583	Yb – O(THF)	Mittelwert: 2.420(3)
Yb1 – N3	2.329	Yb2 – N2	2.416		
Yb1 – I	2.866	Yb2 – N4	2.421		

Tabelle 24: Ausgewählte Bindungslängen (Å) für $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2\text{I}(\text{THF})$.

Um zu prüfen ob die gemischt valente Verbindung phasenrein vorliegt, wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen (XRD) an verpulverten Einkristallen durchgeführt. Während der XRD Messung hat sich die Verbindung jedoch offensichtlich (reproduzierbar) zersetzt. Es wurde eine Verfärbung beobachtet, was möglicherweise auf die Bildung von elementarem Iod zurückzuführen ist (siehe 6.1.1).

Salzeliminierung mit Metallorganylen

Analog Schema 99 wurde versucht, daß I-Atom durch verschiedene organische Gruppen zu ersetzen.



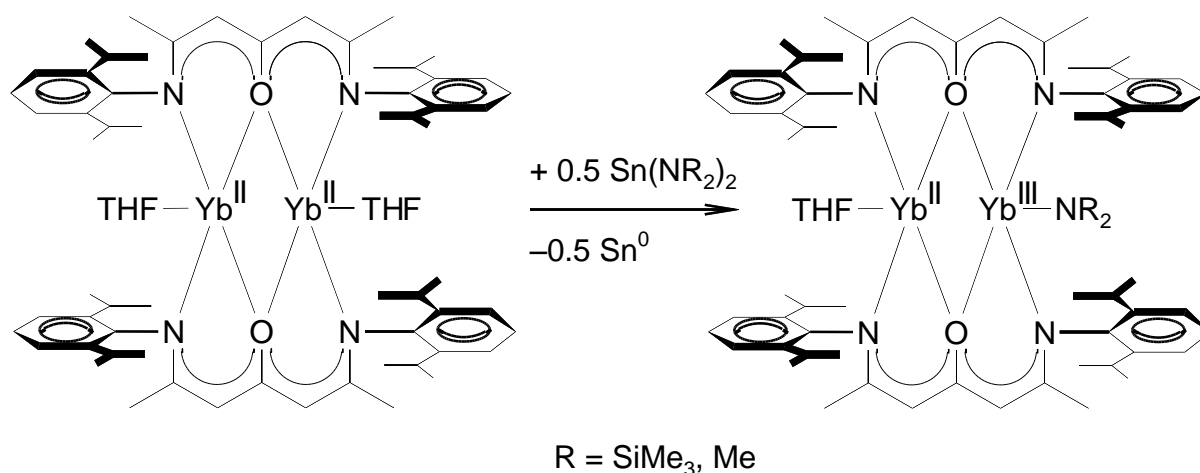
Schema 99: Reaktion von $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2\text{I}(\text{THF})$ mit Kaliumorganylen.

a) Reaktion mit DMATK (DMATK = $o\text{-Me}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{K}$): Es konnten sehr viele orangene Nadeln isoliert werden. Diese waren jedoch besenartig verwachsen und sehr dünn, und somit für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet. Die Kristalle wurden folglich mit H_2O gequench und ein $^1\text{H-NMR}$ Spektrum aufgenommen: Dieses war allerdings aufgrund einer Vielzahl von Signalen und Überlagerungen dieser nicht zu interpretieren. Es konnte auch nicht festgestellt werden, ob der DMAT-Rest in den Kristallen enthalten war oder nicht.

b) Reaktion mit $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$: Es konnten stark verwachsene Kristalle isoliert werden, welche für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet waren. Versuche die Kristallqualität durch Zugabe von Co-Lösungsmitteln zu verbessern blieben erfolglos.

Reaktion mit Zinnamiden

Alternativ wurde versucht eine organische Gruppe direkt an die bimetallische Vorstufe $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ zu knüpfen. Diesbezüglich wurde die selektive Oxidation mit Zinn(II)-Organylen untersucht:



Schema 100: Reaktion von $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ mit $\text{Sn}(\text{NR}_2)_2$.

a) Reaktion mit $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$: Es konnten viele dünne, orangene Nadeln isoliert werden. Das ^1H -NMR Spektrum der Kristalle verifiziert eindeutig die Ausgangsverbindung $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$, in einer Ausbeute von ca. 45 %. Es kann nicht beurteilt werden, ob die Kristallisation des Edukts auf eine unvollständige Reaktion oder ein mögliches Schlenkgleichgewicht des gewünschten Produkts zurückzuführen ist. Während der Reaktion wurde die Bildung eines grauen Niederschlags beobachtet, was möglicherweise auf eine Reduktion des Zinns zu Sn^0 hindeutet. Diese Reduktion kann nur auf eine Oxidation des Ytterbiums zurückgeführt werden. Es ist folglich denkbar, daß die dimere Einheit des Produkts durch den sterischen Anspruch des $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden zerfällt und es zu einer Umverteilung der Liganden kommt. Ein kleinerer Substituent wie z. B. NMe_2^- könnte diesem Problem vorbeugen.

b) Reaktion mit $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$: Es konnten keine definierten Produkte isoliert werden.

In Folge dessen wurde der sterische Anspruch des Liganden reduziert. Anstelle des *i*Pr-substituierten BODDI-Liganden wurde der Ethyl-substituierte Ligand BODDI*-H₂ eingesetzt:

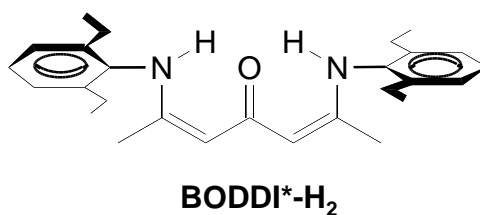
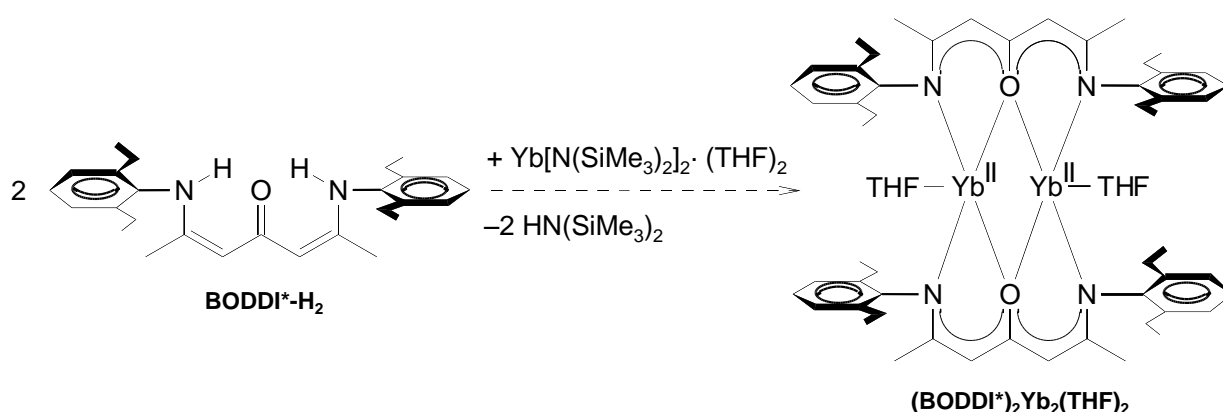


Abbildung 74: Schematische Darstellung des BODDI*-H₂-Liganden.

Reaktion mit $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$

Die Reaktion von $\text{BODDI}^*\text{-H}_2$ mit $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ (Schema 101) ergab das Produkt $(\text{BODDI}^*)_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ als braunes Pulver in einer Ausbeute von 74 % (bezogen auf eingesetzte Yb-Verbindung). Einkristalle, groß genug für eine Röntgenstrukturanalyse, konnten von dieser Verbindung nicht erhalten werden. Von der analogen Ca-Verbindung konnte jedoch die Struktur bestimmt werden (Abbildung 75). Aufgrund des Isomorphismus der Strukturen von Ca- und Yb(II)-Organylen (siehe 1.2) wird die gleiche Struktur für $(\text{BODDI}^*)_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ angenommen. Die NMR-Spektren von $(\text{BODDI}^*)_2\text{M}_2(\text{THF})_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Yb}$) sind nahezu deckungsgleich.



Schema 101: Schematische Darstellung der Synthese von $(\text{BODDI}^*)_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$.

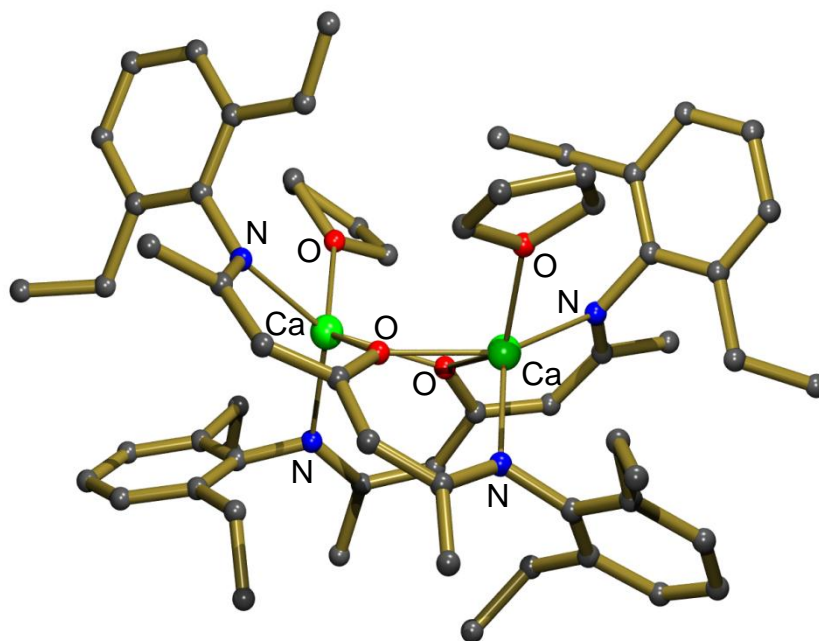
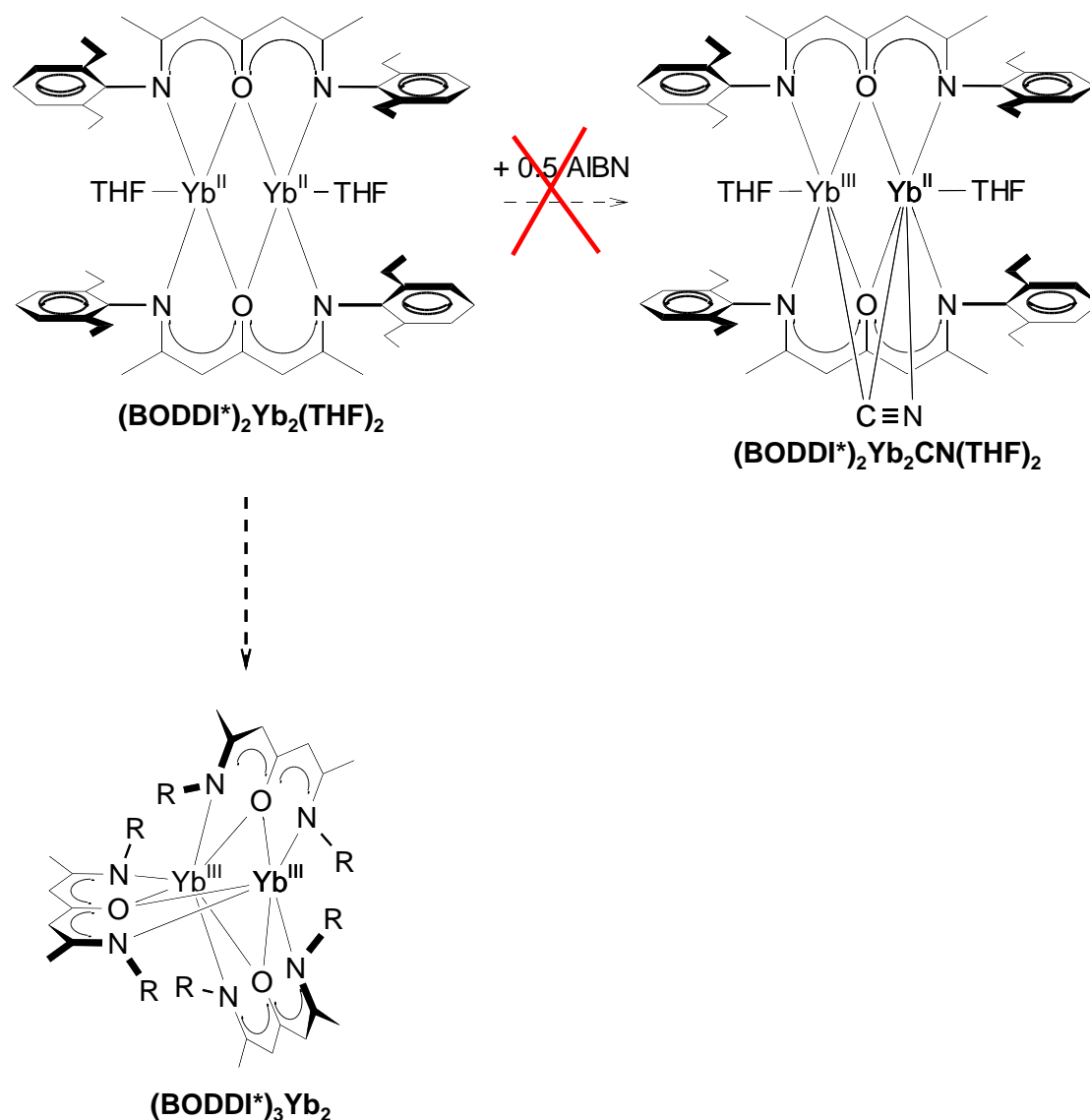


Abbildung 75: Kristallstruktur von $(\text{BODDI}^*)_2\text{Ca}_2(\text{THF})_2$. Alle Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Reaktion mit AIBN

In Anlehnung an die oben beschriebene Reaktion von $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ mit AIBN wurde die selektive Oxidation von $(\text{BODDI}^*)_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ mit AIBN untersucht (Schema 102): Es konnten braun-schwarze, hexagonale Kristalle isoliert werden.



Schema 102: Reaktion von $(\text{BODDI}^*)_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ mit AIBN; $\text{R} = 2,6\text{-(Et)}_2\text{C}_6\text{H}_3$.

Die Kristallstrukturanalyse (Abbildung 76) zeigt, daß zwei Yb-Atome jeweils verzerrt oktaedrisch von drei dianionischen BODDI*-Liganden chelatisiert sind. Die beiden Yb-Zentren sind folglich jeweils dreiwertig. Im Falle von Yb1 befinden sich die Atome O1, O3, N3 und N5 in äquatorialer Position, während die Atome O2 und N1 die axialen Positionen besetzen. Im Falle von Yb2 wird die äquatoriale Ebene durch die Atome O2, O3, N2 und N6 gebildet, und die Atome O1 und N4 befinden sich in axialer Position. In Tabelle 25 sind ausgewählte Bindungslängen zusammengefasst. Die mittleren Yb-O- bzw. Yb-N-Bindungslängen (2.298(5) Å bzw. 2.424(7) Å) sind eher im Bereich von zweiwertigen Yb-X-Bindungen (X = O, N) wie der Vergleich mit den entsprechenden Bindungslängen im $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ zeigt (2.313(2) Å bzw.

2.425(3) Å). Grund hierfür ist wahrscheinlich die sterische Überfrachtung in dem Komplex (BODDI*)₃Yb₂, was zu einer Verlängerung der jeweiligen Bindungsabstände führt.

Es kann nicht eindeutig bestimmt werden, ob das Produkt durch Oxidation oder Ligandenaustausch gebildet wurde. Die Kristallausbeute war mit 63 %, was unter der Berücksichtigung, daß aufgrund der Stöchiometrie maximal 67 % des Produkts gebildet werden können, nahezu quantitativ. Der Mechanismus der Produktbildung ist gänzlich unbekannt. Es war nicht möglich aus der Mutterlauge der Kristallisation weitere Nebenprodukte zu isolieren bzw. charakterisieren.

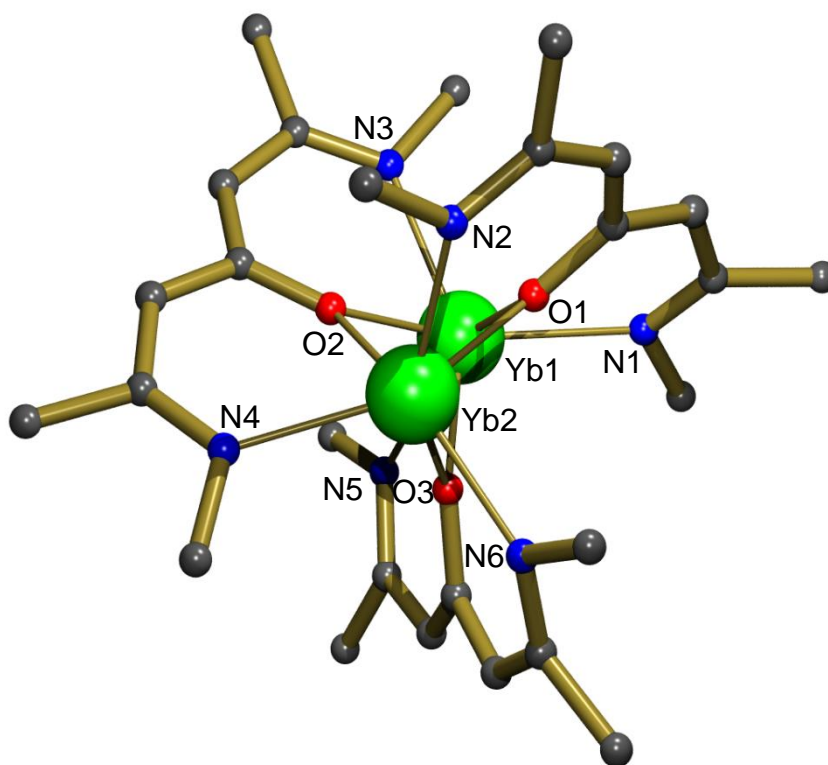


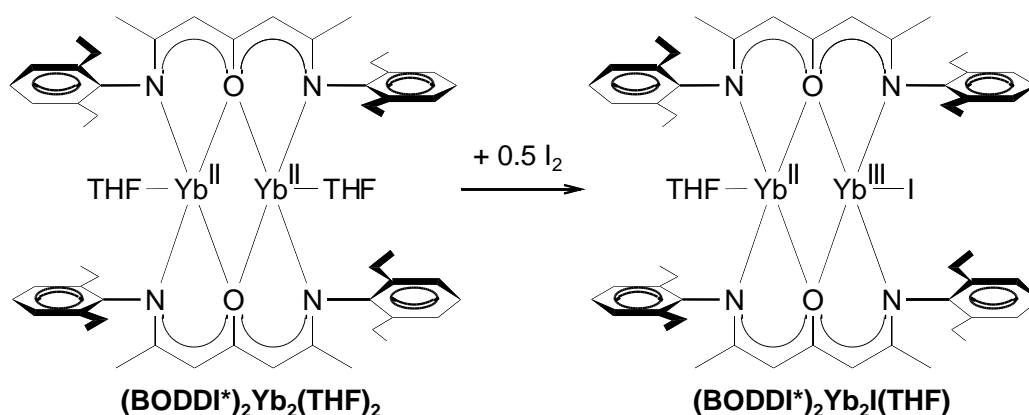
Abbildung 76: Kristallstruktur von (BODDI*)₃Yb₂. Alle Wasserstoffatome und die Arylsubstituenten an den Stickstoffatomen (außer C_{ipso}) sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

$(\text{BODDI}^*)_3\text{Yb}_2$	$(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$	$(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2\text{I}(\text{THF})$
Yb – O 2.279 – 2.321 Mittelwert: 2.298(5)	Yb – O Mittelwert: 2.313(2)	Yb(III) – O Mittelwert: 2.182
Yb – N 2.388 – 2.465 Mittelwert: 2.424(7)	Yb – N Mittelwert: 2.425(3)	Yb(III) – N Mittelwert: 2.297

Tabelle 25: Ausgewählte Bindungslängen (Å) für $(\text{BODDI}^*)_3\text{Yb}_2$.

Reaktion mit Iod

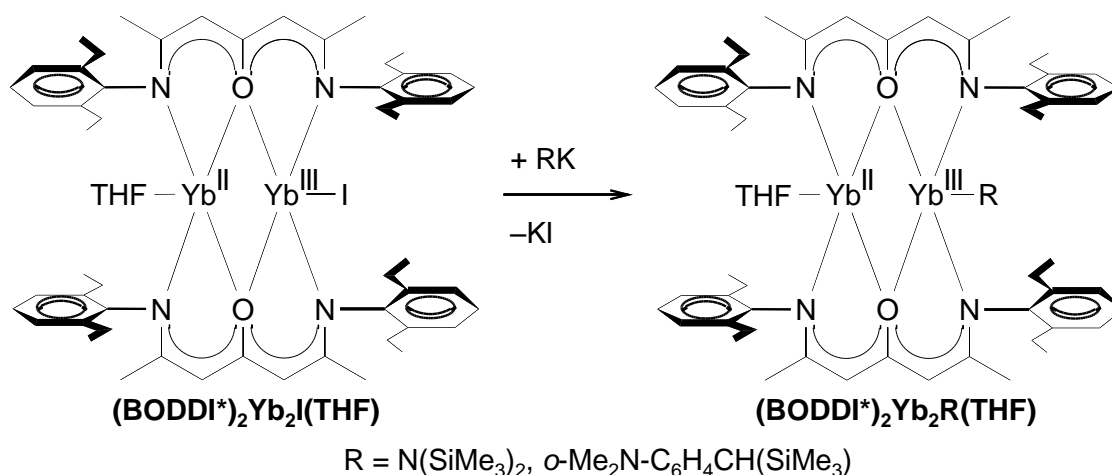
Die Reaktion von $(\text{BODDI}^*)_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ mit I_2 (Schema 103) führte zur Bildung von rot-orangen, quaderförmigen Kristallen, welche für eine Röntgenstrukturanalyse allerdings zu klein waren. Versuche größere Kristalle zu züchten blieben erfolglos. Das Quenchen der Kristalle zum Untersuchen des Ligand/THF Verhältnisses mittels ^1H -NMR Spektroskopie war ebenfalls nicht aufschlußreich, da eine Vielzahl von Signalen und Signalüberlagerungen vorhanden waren welche nicht interpretiert werden konnten. Vorausgesetzt bei der kristallisierten Verbindung handelte es sich um das gewünschte Produkt $(\text{BODDI}^*)_2\text{Yb}_2\text{I}(\text{THF})$ betrug die Kristallausbeute 23 %.



Schema 103: Reaktion von $(\text{BODDI}^*)_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ mit I_2 .

Salzeliminierung mit Metallorganyle

Trotz der nicht existenten Charakterisierung des Produkts $(\text{BODDI}^*)_2\text{Yb}_2\text{I}(\text{THF})$ wurden die Kristalle für Folgereaktionen eingesetzt, um entsprechende Produkte möglicherweise eindeutig charakterisieren zu können. Diesbezüglich wurde versucht, das I-Atom in einer Salzeliminierung mit Kaliumorganyle auszutauschen:



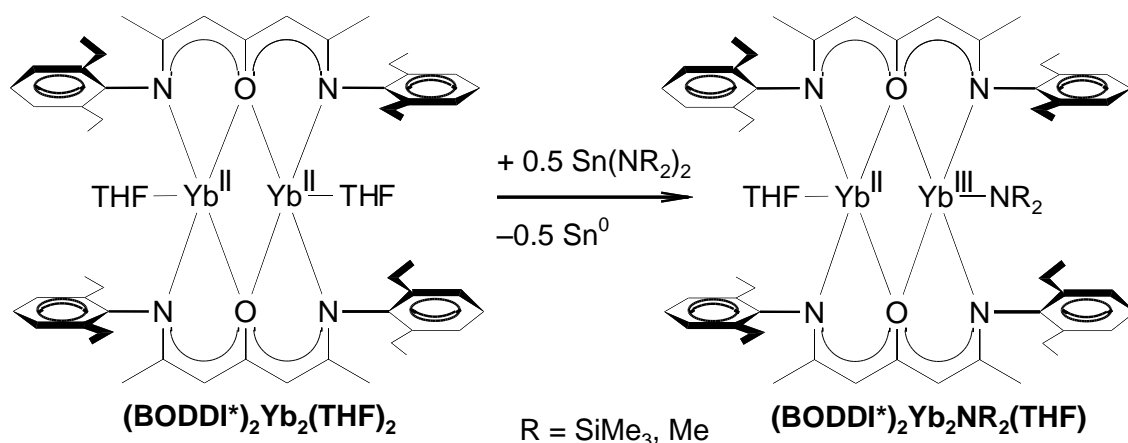
Schema 104: Reaktion von $(\text{BODDI}^*)_2\text{Yb}_2\text{I(THF)}$ mit Kaliumorganylen (RK).

a) Reaktion mit $\text{KN(SiMe}_3\text{)}_2$: Es konnten keine definierten Produkte isoliert werden.

b) Reaktion mit DMATK ($\text{DMATK} = \text{o-Me}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{CH(SiMe}_3\text{)K}$): Es konnten nur sehr wenig braun-schwarze, hexagonale Kristalle erhalten werden, welche in Form und Farbe identisch mit denen der Verbindung $(\text{BODDI}^*)_3\text{Yb}_2$ waren. Die Kristalle wurden mit H_2O gequench und ein $^1\text{H-NMR}$ Spektrum aufgenommen: Es waren lediglich Signale für den $\text{BODDI}^*\text{-H}_2$ -Liganden vorhanden, was darauf hindeutete, daß es sich bei den Kristallen tatsächlich um $(\text{BODDI}^*)_3\text{Yb}_2$ handelte. Weitere Produkte konnten nicht isoliert bzw. charakterisiert werden.

Reaktion mit Zinnamiden

Erneut wurde versucht eine organische Gruppe direkt an die bimetallische Vorstufe $(\text{BODDI}^*)_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ zu knüpfen. Diesbezüglich wurde die selektive Oxidation mit Zinn(II)-Organylen untersucht:



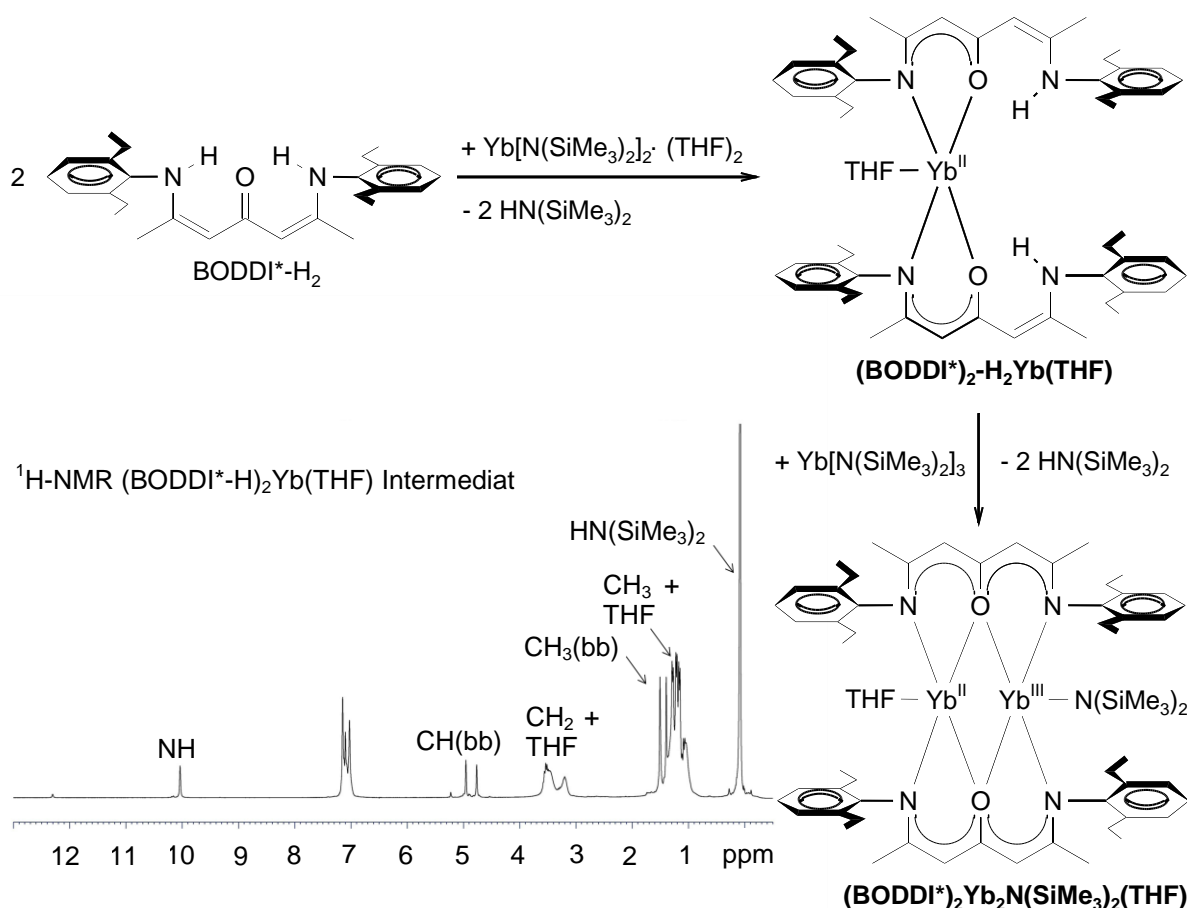
Schema 105: Reaktion von $(\text{BODDI}^*)_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ mit $\text{Sn}(\text{NR}_2)_2$.

a) Reaktion mit $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$: Es konnten viele dunkle Kristalle isoliert werden. Die Kristallstrukturanalyse zeigte, daß es sich bei dem entstandenen Produkt um die Verbindung $(\text{BODDI}^*)_3\text{Yb}_2$ handelte (Abbildung 76). Die Kristallausbeute betrug 65 % und ist somit nahezu quantitativ in Bezug auf eingesetzten BODDI*-Liganden. Erneut wird vermutet, daß Ligandaustauschreaktionen eine Rolle spielen. Aus der Mutterlauge konnten keine weiteren Produkte isoliert bzw. charakterisiert werden.

b) Reaktion mit $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$: Es konnten keine definierten Produkte isoliert werden.

6.1.4 Konsekutive Deprotonierung

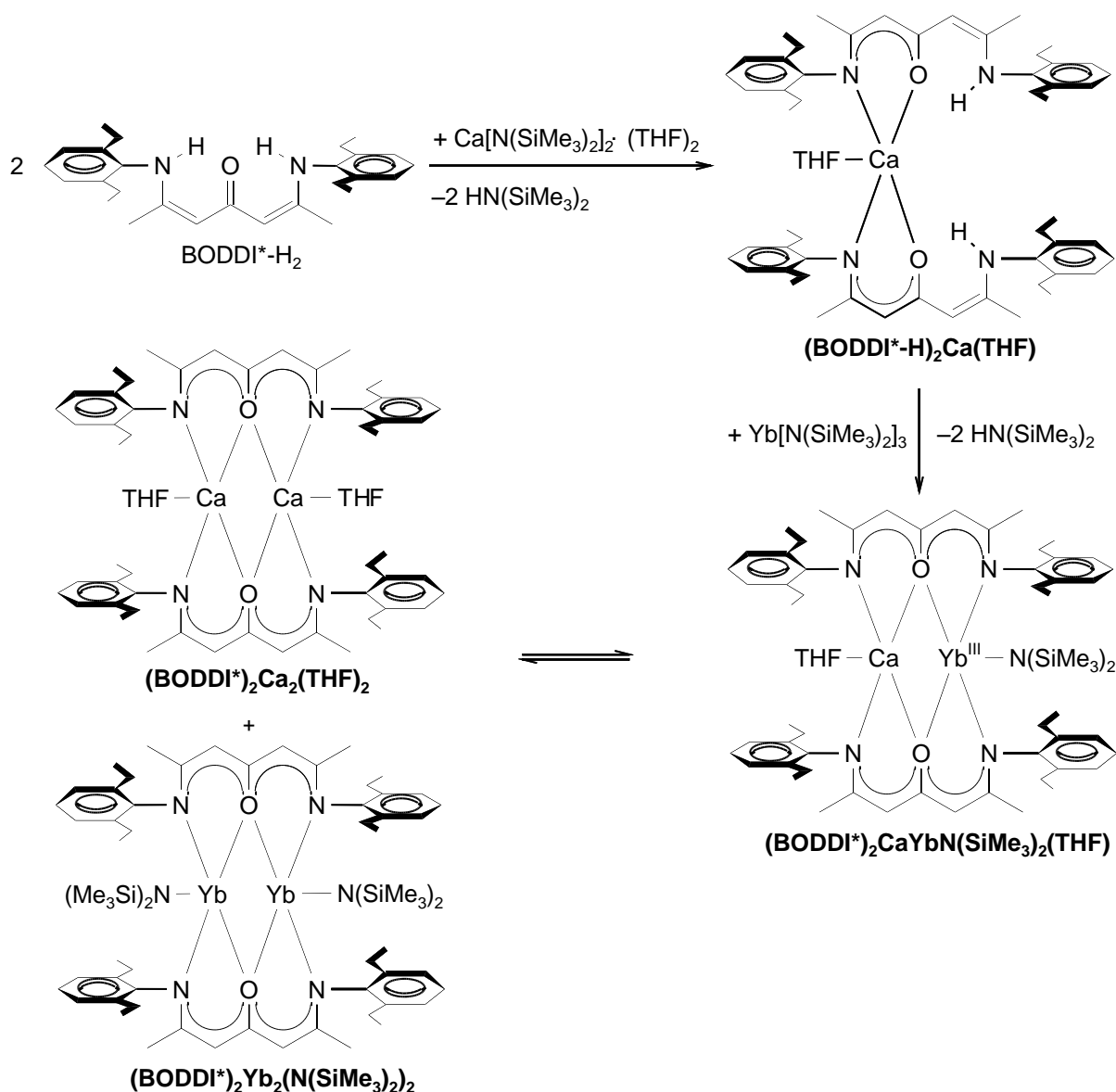
Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung gemischt valenter Verbindungen ist die konsekutive Reaktion von Yb(II)- und Yb(III)-Precursoren mit diprotischen Systemen wie dem BODDI*-Liganden (Schema 106). Derartige Reaktionen sind aufgrund der ionischen Bindungsnatur der Ln-X-Bindung ($\text{X} = \text{z. B. C, N, O}$) und der damit verbundenen Probleme bezüglich Ligandaustauschreaktionen in der Literatur noch nicht beschrieben worden.



Schema 106: Konsekutive Reaktion von BODDI*-H₂ mit Yb(II)- und Yb(III)-Amid. ¹H-NMR Intermediat: bb = backbone.

Zunächst wurde der Ligand BODDI*-H₂ mit einem Äquivalent Yb[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ in C₆D₆ vorgelegt. Bereits nach fünf Min. bei RT sah man im ¹H-NMR Spektrum einen vollständigen Umsatz der Edukte: Die N-H-Protonen des Edukts BODDI*-H₂ (12.30 ppm) sind verschwunden. Gleichzeitig tritt ein neues Signal bei tiefem Feld auf (10.05 ppm), welches den beiden N-H-Protonen des gebildeten Intermediats zugeordnet wird. Weiterhin sind, wie zu erwarten, zwei neue C-H-backbone Signale (4.95 und 4.75 ppm) zu erkennen, während das C-H-backbone Signal des BODDI*-H₂ (5.23 ppm) verschwunden ist. Die CH₂-Gruppen und THF Signale sind verbreitert und überlagert. Ebenso sind zwei verschiedene Signale für die CH₃-backbone Protonen zu erkennen (1.50 und 1.39 ppm). Die Methylgruppen des Arylsubstituenten sind überlagert und nicht eindeutig zu separieren. Trotz des Indizes einer sauberen Bildung der monometallischen Verbindung konnte diese zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse nicht kristallisiert werden. Es wurde folglich versucht durch eine *in situ* Reaktion mit

$\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ eine gemischt valente Verbindung zu erhalten. Nach Zugabe von $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ wurde kurz erhitzt und anschließend ca. 18 Std. bei RT stehen gelassen. Während dieser Zeit bildeten sich braun-schwarze Kristalle, welche in Farbe und Form der Verbindung $(\text{BODDI}^*)_3\text{Yb}_2$ glichen. Die Kristalle wurden isoliert und mit H_2O gequenchet. Das ^1H -NMR Spektrum zeigte lediglich Signale für den $\text{BODDI}^*\text{-H}_2$ -Liganden, was darauf hindeutete, daß es sich bei den Kristallen tatsächlich um $(\text{BODDI}^*)_3\text{Yb}_2$ handelte. Die Kristallausbeute von ca. 9 %, bezogen auf eingesetzten $\text{BODDI}^*\text{-H}_2$ -Liganden war eher gering. Aus der Mutterlauge konnten allerdings keine weiteren Produkte isoliert bzw. charakterisiert werden. Um möglicherweise Aufschluss darüber zu bekommen, ob die Verbindung durch Ligandaustauschreaktion des gewünschten Produkts oder eine mögliche Oxidation entstanden ist, wurde das Experiment analog, unter Verwendung von $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\cdot(\text{THF})_2$ anstelle von $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\cdot(\text{THF})_2$ durchgeführt (Schema 107). Stehen lassen der Reaktionsmischung bei Raumtemperatur führte allerdings nicht zur Kristallisation. Daraufhin wurde die Lösung vollständig eingeeengt und der klebrige Rückstand in wenig Hexan aufgenommen. Dabei bildete sich sehr wenig amorpher Feststoff. Es wurde durch Zentrifugation von diesem getrennt und die Mutterlauge bei RT stehen gelassen. Nach ca. 24 Std. entstanden viele gelbe Kristalle. Diese waren für eine Röntgenstrukturanalyse jedoch zu klein. Das ^1H -NMR Spektrum dieser Kristalle verifizierte eindeutig die Verbindung $(\text{BODDI}^*)_2\text{Ca}_2(\text{THF})_2$ (Abbildung 75). Die Kristallausbeute betrug 50 % bezogen auf eingesetztes $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\cdot(\text{THF})_2$ (maximale Ausbeute 50 %) und war somit quantitativ. Die Produktbildung ist in diesem Fall auf Ligandaustausch zurückzuführen.

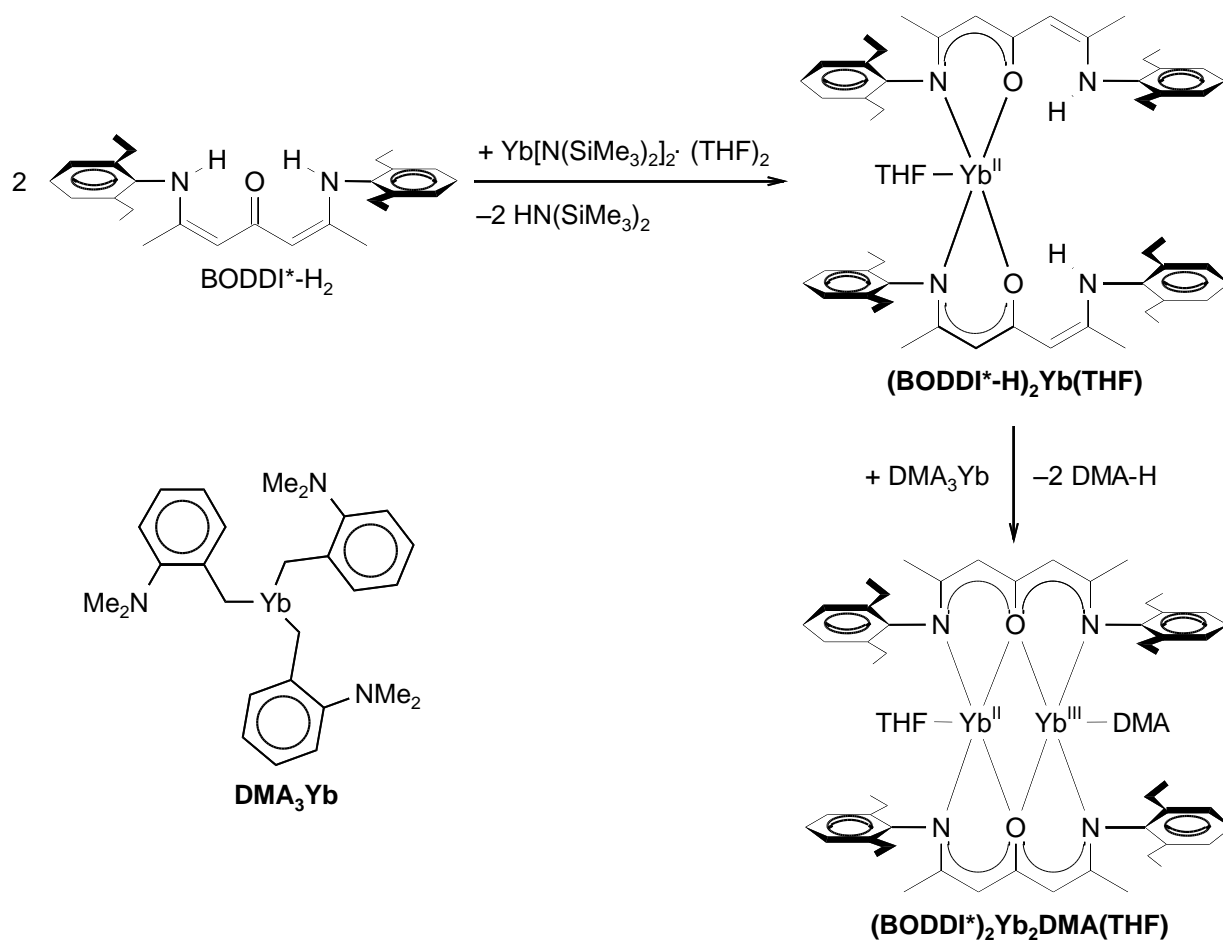


Schema 107: Konsekutive Reaktion von BODDI*-H₂ mit Ca(II)- und Yb(III)-Amid.

Weiterhin ist denkbar, daß eine zweite Deprotonierung des (BODDI*-H)₂M(THF) Intermediats (M = Ca, Yb) mit der Base Yb[N(SiMe₃)₂]₃ bei RT nicht stattfindet. Diesbezüglich wurde versucht, die zweite Deprotonierung mit der wesentlich stärkeren Base DMA₃Yb zu verrichten (Schema 108).

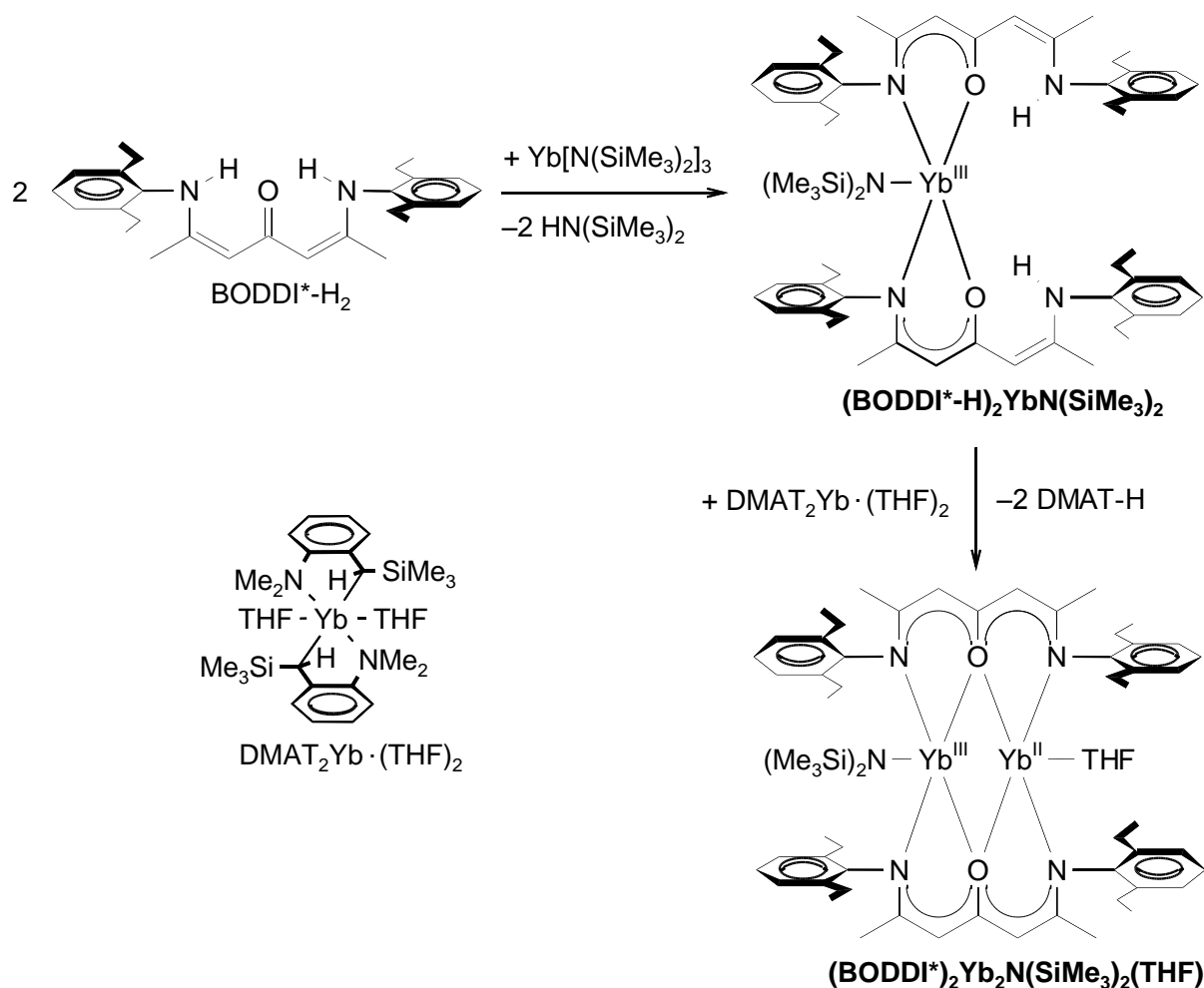
Die *in situ* Reaktion von BODDI*-H₂/Yb[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ mit DMA₃Yb führte zur Bildung von wenigen Mikrokristallen. Eine Analyse der Kristalle durch Quenchen mit H₂O und anschließender ¹H-NMR Spektroskopie war nicht aufschlußreich, da eine Vielzahl von Signalen und Signalüberlagerungen beobachtet wurde, was eine Inter-

pretation unmöglich machte. Es konnte nicht eindeutig beurteilt werden, ob der DMA-Ligand in der kristallinen Verbindung enthalten war oder nicht.



Schema 108: Konsekutive Reaktion von $\text{BODDI}^*\text{-H}_2$ mit $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ und DMA_3Yb .

Ferner wurde versucht den $\text{BODDI}^*\text{-H}_2$ -Liganden zunächst mit der schwächeren Base $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ umzusetzen und anschließend mit $\text{DMAT}_2\text{Yb} \cdot (\text{THF})_2$ (Schema 109). Es konnten jedoch keine definierten Produkte isoliert werden.



Schema 109: Konsekutive Reaktion von BODDI*-H₂ mit Yb[N(SiMe₃)₂]₃ und DMAT₂Yb·(THF)₂.

6.1.5 Phenylverbrückte Cyclopentadien Systeme

Marks *et. al* berichtete kürzlich über die Verwendung folgender Liganden zur Synthese bimetallischer Organolanthanoidkomplexe für die intramolekulare Hydroaminierung.^[305]

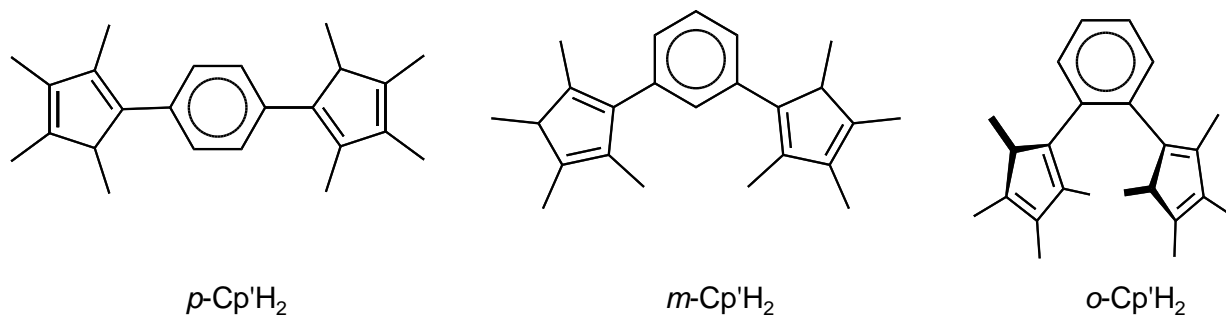


Abbildung 77: Phenylverbrückte Cyclopentadienyl-Systeme.

Reaktion dieser Liganden mit zwei Äquivalenten $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Lu}$) führte zur Bildung der folgenden heteroleptischen Metallkomplexe:^[305]

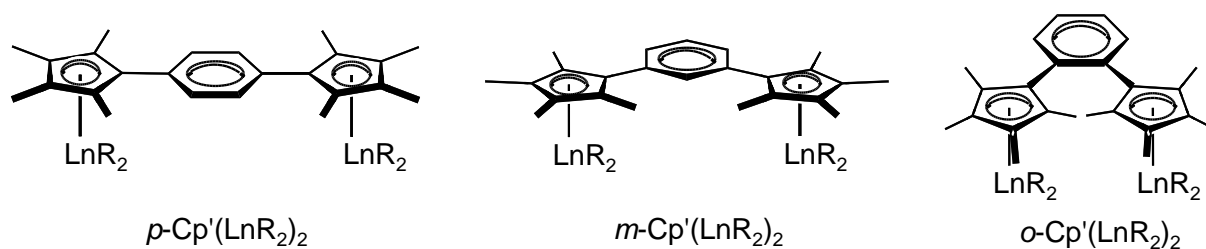
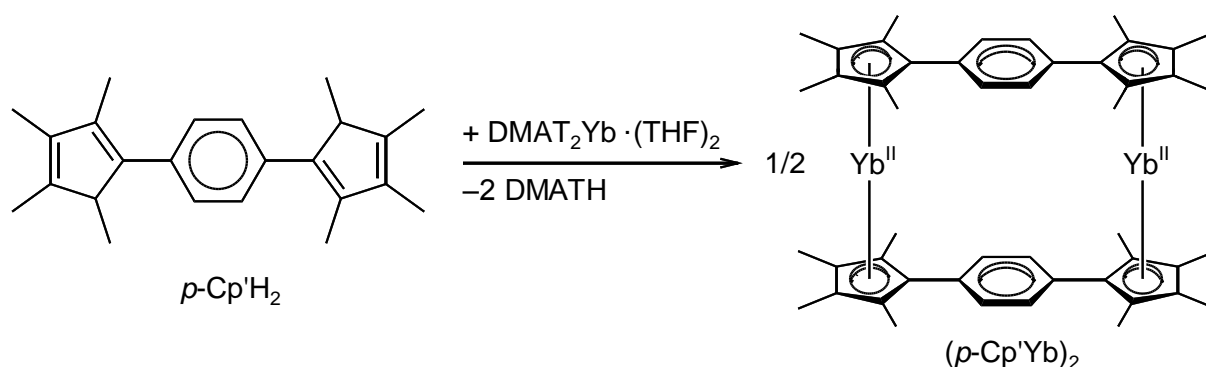


Abbildung 78: Bimetallische Cyclopentadienyl-Systeme; $\text{R} = \text{N}[\text{SiH}(\text{CH}_3)_2]_2$.

Die erhaltenen Komplexe konnten allerdings nur mittels ^1H -, ^{13}C -NMR Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert werden. Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten nicht erhalten werden.

Durch Reaktion von $p\text{-Cp}'\text{H}_2$ mit $\text{DMAT}_2\text{Yb} \cdot (\text{THF})_2$ wurde versucht folgende homoleptische Verbindung zu erhalten:

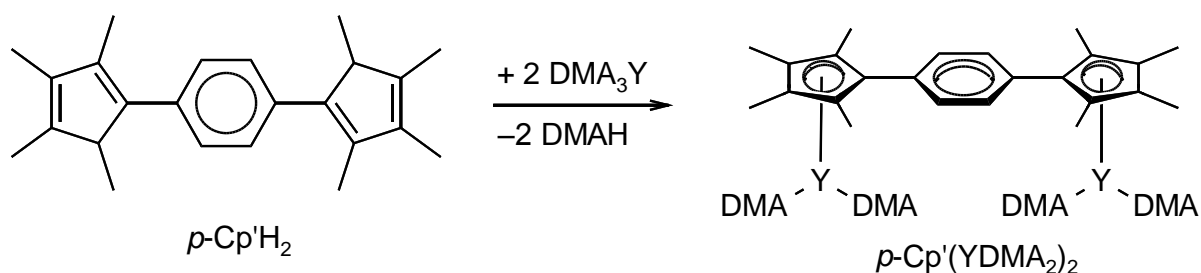


Schema 110: Reaktion von $p\text{-Cp}'\text{H}_2$ mit $\text{DMAT}_2\text{Yb} \cdot (\text{THF})_2$; $\text{DMAT} = o\text{-NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{SiMe}_3)$.

Die beiden Edukte wurden in C_6D_6 vorgelegt und auf 60°C erhitzt. Beim Verfolgen der Reaktion durch ^1H -NMR Spektroskopie zeigte sich bereits nach zwei Std. eine vollständige Umsetzung. Kristallisationsversuche waren allerdings erfolglos. Es fiel lediglich ein orangefarbener, gallertartiger Feststoff aus. Diese Beobachtung kann möglicherweise auf die Bildung polymerer Strukturen zurückgeführt werden. Von Versuchen *in situ* Oxidationen an $(p\text{-Cp}'\text{Yb})_2$ durchzuführen wurde abgesehen.

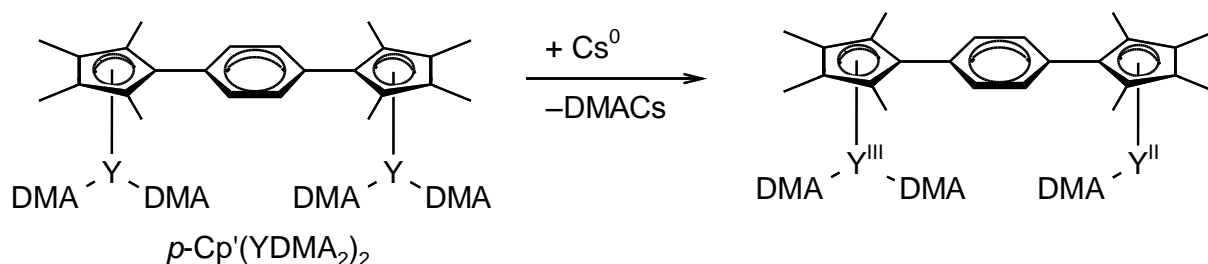
Daraufhin wurde versucht von einer $\text{Ln}(\text{III})$ -Vorstufe auszugehen um zunächst die heteroleptische Verbindung $p\text{-Cp}'(\text{YDMA}_2)_2$ (Schema 111) zu erhalten. Dazu wurden die beiden Edukte in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5:1) vorgelegt und auf 60°C erhitzt. Das ^1H -NMR Spektrum zeigte nach 18 Std. vollständigen Umsatz der Ausgangsverbindungen.

Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung verblieb ein beiges Pulver, welches durch Hochtemperatur NMR-Spektroskopie als das gewünschte Produkt charakterisiert wurde. Die Ausbeute betrug 64 %. Die geringe Reaktionszeit von lediglich 18 Std. ist erstaunlich, da die Synthese des $p\text{-Cp}'(\text{YR}_2)_2$ Komplexes (Abbildung 78) in Toluol bei Rückflusstemperatur (111 °C) 32 Tage zum nahezu quantitativen Umsatz (ca. 95 %) bedurfte.^[305] Dies zeigt die enorme Basizität benzyliischer Lanthanoidkomplexe.



Schema 111: Reaktion von $p\text{-Cp}'\text{H}_2$ mit DMA_3Y ; DMA = $o\text{-NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$.

Anschließend wurde versucht, den Komplex $p\text{-Cp}'(\text{YDMA}_2)_2$ durch Reduktion mit einem Äquivalent Cs-Metall in folgende gemischt valente Verbindung zu überführen:



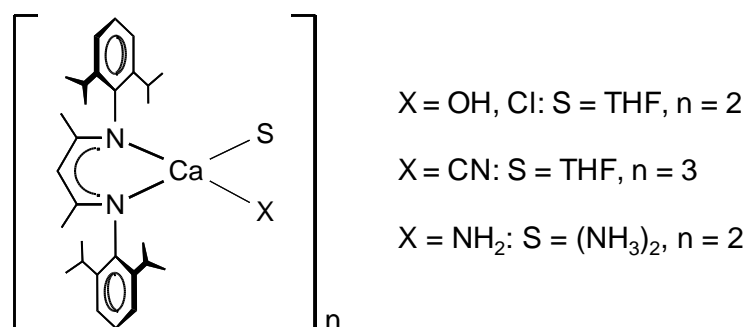
Schema 112: Reduktion von $p\text{-Cp}'(\text{YDMA}_2)_2$ mit Cs^0 ; DMA = $o\text{-NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$.

Die Reduktion von $p\text{-Cp}'(\text{YDMA}_2)_2$ in THF führte zur Bildung von vielen farblosen Nadeln, welche zu klein für eine Röntgenstrukturanalyse waren. Das ^1H -NMR Spektrum dieser Kristalle entsprach eindeutig der Ausgangsverbindung $p\text{-Cp}'(\text{YDMA}_2)_2$. Die Kristallausbeute wurde auf ca. 90 % geschätzt. Aufgrund der Tatsache, daß das Cs-Metall vollständig konsumiert wurde ist die Isolation der Ausgangsverbindung vermutlich auf Ligandaustauschreaktionen zurückzuführen. Daraufhin wurde die Reaktion in Benzol, sowie Toluol durchgeführt, um die Probleme des Ligandaustauschs möglicherweise zu umgehen. Es konnten allerdings keine definierten Produkte isoliert werden.

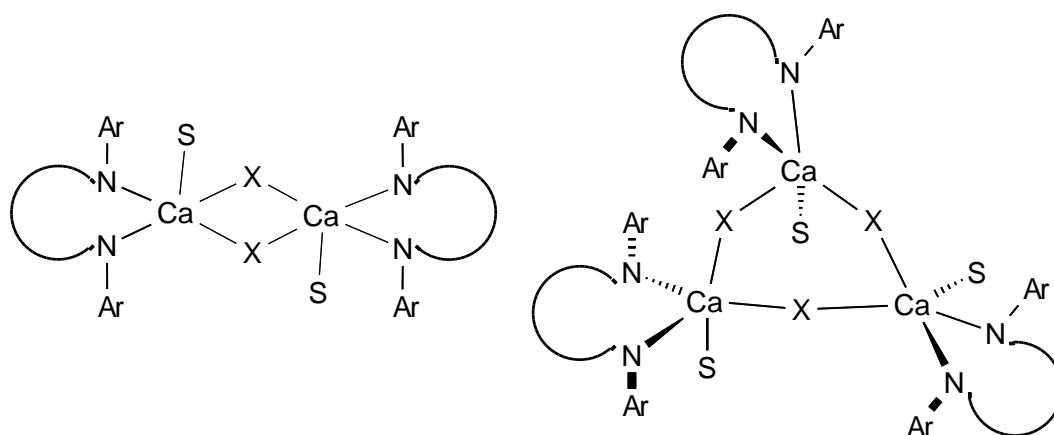
7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Stabilisierung kleiner Funktionalitäten in der Calciumchemie

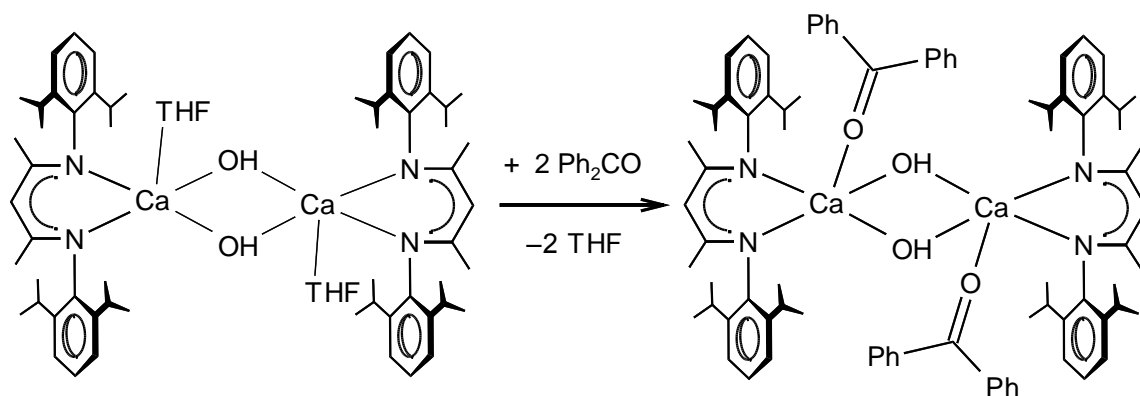
Obwohl heteroleptische Calciumkomplexe mit kleinen Liganden normalerweise zu schnellen Ligandaustauschreaktionen führen, konnten vier neuartige und stabile Calcium- β -diketiminat-Komplexe mit kleinen Liganden synthetisiert und vollständig charakterisiert werden:



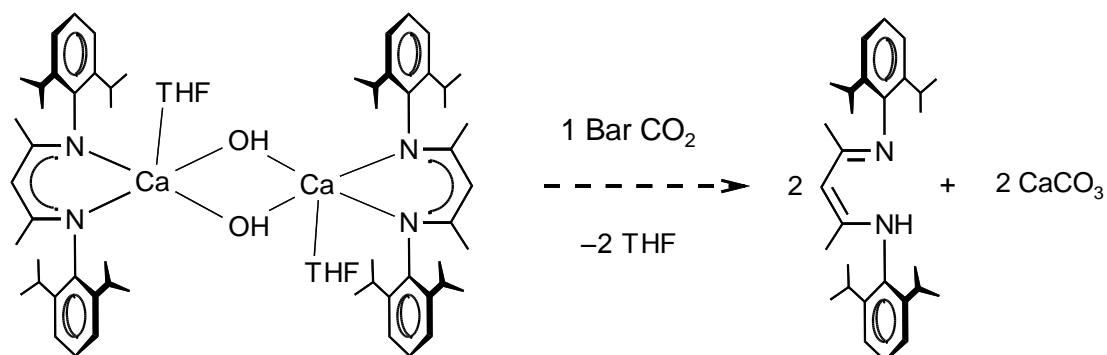
Diese Komplexe kristallisieren entweder als Dimere oder als Trimere, in welchen die kleinen Funktionalitäten X ($X = \text{OH}^-, \text{Cl}^-, \text{CN}^-$ und NH_2^-) zwischen zwei Ca^{2+} -Ionen verbrückt sind:



Demgemäß agieren sie als bidentat Liganden, welche die Koordinationssphäre der Ca^{2+} -Ionen absättigen, woraus sich die enorme Stabilität dieser heteroleptischen Komplexe ergibt. Der Calciumhydroxid-Komplex reagiert mit Benzophenon nicht zum Salz des *gem*-Diols $\text{Ph}_2\text{CO}^{2-}\text{Ca}^{2+}$, bildet mit diesem jedoch einen Koordinationskomplex:

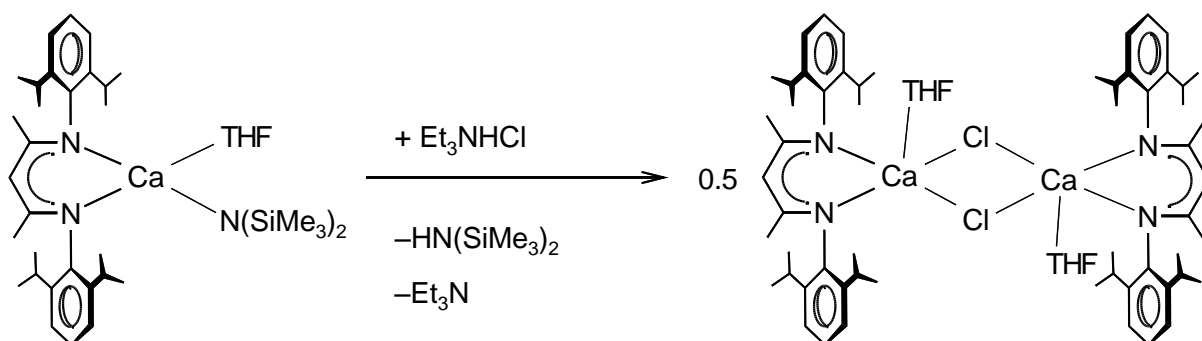


Die Reaktion mit CO_2 ist allerdings schnell und führt über ein vorgeschlagenes HCO_3^- -Intermediat zu der irreversiblen Bildung von CaCO_3 .



Die Bildung von CaCO_3 unter milden Bedingungen aus organischen Lösungsmitteln (1 Bar, RT) ist, wie gezeigt wurde, nützlich in Sol-Gel Prozessen. Ein Metalldraht konnte beispielsweise mit amorphem Calciumcarbonat beschichtet werden, was möglicherweise weitere interessante Anwendungsmöglichkeiten bietet.

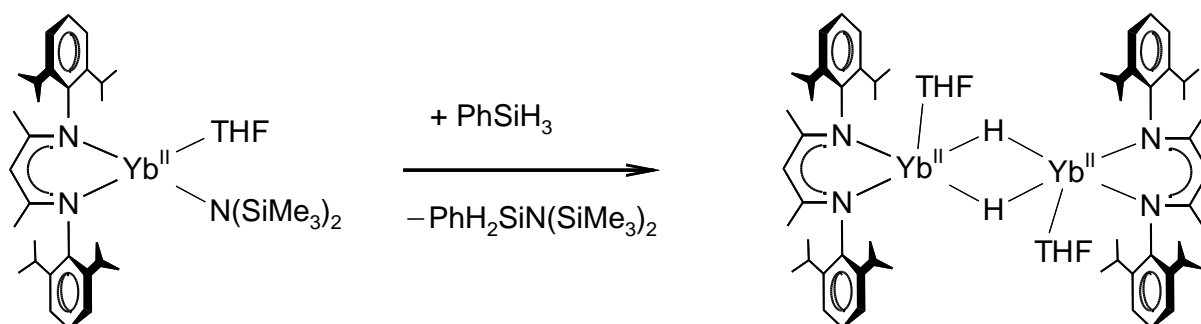
Darüber hinaus konnte die Zugänglichkeit zu heteroleptischen Calcium- β -diketiminat-Komplexen um eine gänzlich neue Synthesemethode für (DIPP-nacnac) $\text{CaCl} \cdot \text{THF}$ erweitert werden. Die Reaktion von (DIPP-nacnac) $\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot (\text{THF})$ mit Et_3NHCl führte zu dem entsprechenden Ca–Cl-Komplex:



Da das β -Diketiminat-Anion gegenüber Protonierung durch NH_3 stabil ist, können nicht nur R_3NH^+ -Salze, sondern auch NH_4^+ -Salze verwendet werden. Dies ermöglicht den Zugang zu einer Vielzahl kohlenwasserstofflöslicher Calciumkomplexe, welche kleine Funktionalitäten enthalten. Fortwährend wird dadurch das Studieren dieser Funktionalitäten auf molekularer Ebene ermöglicht und verspricht mögliche Anwendungen in der Materialchemie, wie bereits für den Ca-OH -Komplex gezeigt wurde.

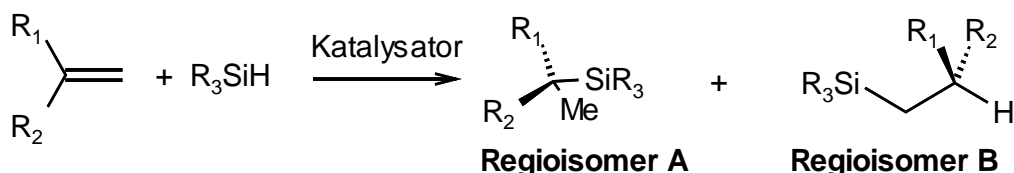
7.2 Parallelen und Unterschiede in der Chemie von Ca^{II} und Yb^{II}

Ein Kohlenwasserstoff löslicher $\text{Yb}^{\text{II}}\text{-H}$ -Komplex konnte durch die Reaktion einer Amid-Vorstufe mit Phenylsilan, analog zu der Synthese des entsprechenden Ca-H -Komplexes, synthetisiert werden:



Obwohl die Kristallstrukturen des $\text{Yb}^{\text{II}}\text{-H}$ - und des Ca-H -Komplexes überraschenderweise nicht isomorph sind ähneln sich die Geometrien entschieden. Der $\text{Yb}^{\text{II}}\text{-H}$ -Komplex ist hinsichtlich Ligandaustauschreaktionen und Bildung von unlöslichem YbH_2 deutlich weniger stabil als der analoge Ca-H -Komplex. Dies liegt möglicherweise an der geringfügig längeren und schwächeren Yb-H -Bindung.

Sowohl der Ca-H - als auch der Yb-H -Komplex ist in der katalytischen Hydrosilylierung von Olefinen aktiv:



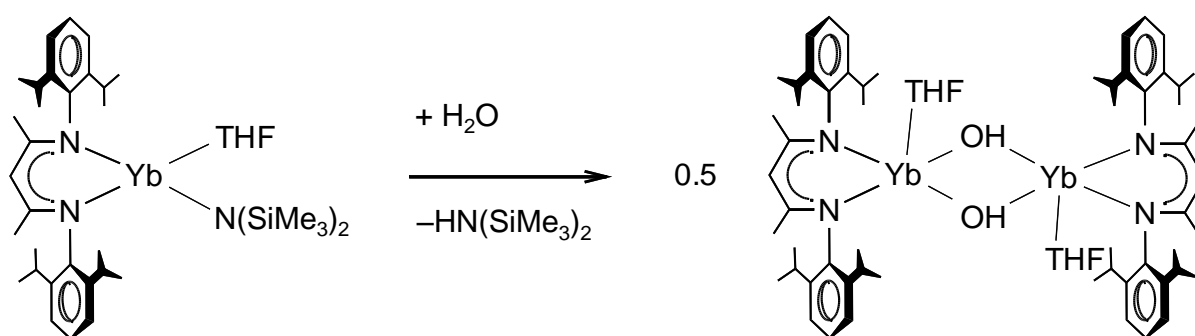
Die Produktverteilungen der Hydrosilylierung von 1,1-Diphenylethylen mit Phenylsilan unterscheiden sich für die beiden Katalysatoren jedoch deutlich.

In der Hydrosilylierung mit den benzyllischen Katalysatoren $\text{DMAT}_2\text{M} \cdot (\text{THF})_2$ ($\text{DMAT} = o\text{-NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{SiMe}_3)$; $\text{M} = \text{Ca/Yb, Sr/Sm/Eu}$) konnten ebenfalls signifi-

kante Unterschiede beobachtet werden: Der Yb- und der Sm-Katalysator sind zum einen wesentlich weniger aktiv als die entsprechenden Katalysatoren der Gruppe 2, und zum anderen ergeben sie bei der Hydrosilylierung in THF eine völlig verschiedene Regiospezifität. Der Eu-Katalysator unterscheidet sich bei der Hydrosilylierung in THF deutlich bezüglich der Regiospezifität, zeigt jedoch die gleiche Aktivität wie der entsprechende Sr-Katalysator.

Weiterhin wurden erstmalig benzyllische Ln^{3+} -Komplexe in der Hydrosilylierung von Olefinen untersucht. Es konnte eine klare Abhängigkeit zwischen Ionenradius des Metalls und der Aktivität bzw. Regioselektivität beobachtet werden. Der Komplex DMA_3La ($\text{DMA} = o\text{-NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$) ist ein äußerst aktiver Ln^{3+} -Katalysator für die katalytische Hydrosilylierung von 1,1-Diphenylethylen mit Phenylsilan.

Der erste $\text{Ln}^{\text{II}}\text{-OH}$ -Komplex konnte durch kontrollierte Hydrolyse einer Amid-Vorstufe bei tiefer Temperatur erhalten werden:

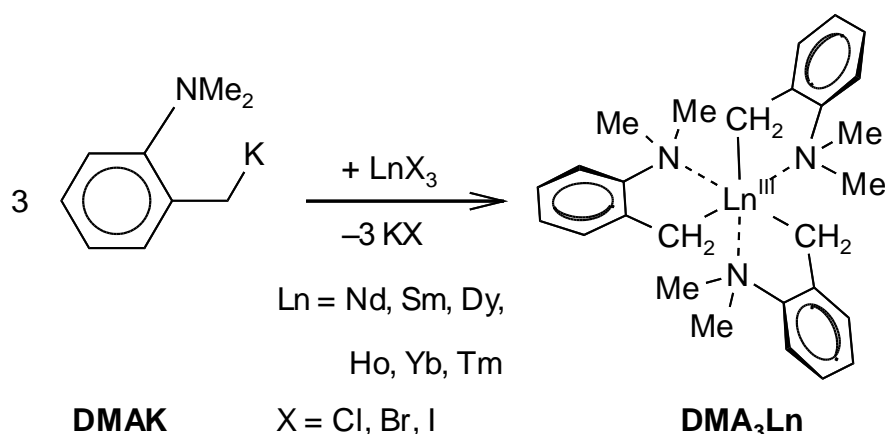


Obwohl partielle Oxidation des $\text{Yb}^{\text{II}}\text{-OH}$ -Komplexes durch H_2O eintritt, kann das Produkt durch wiederholte Kristallisation Yb^{III} -frei erhalten werden.

Sowohl der $\text{Yb}^{\text{II}}\text{-H}$ -Komplex, als auch der $\text{Yb}^{\text{II}}\text{-OH}$ -Komplex können möglicherweise, wie auch schon die analogen Ca-Verbindungen, Anwendung in der CVD oder Sol-Gel Synthese von Yb(II)- bzw. Yb(III)-Salzen finden.

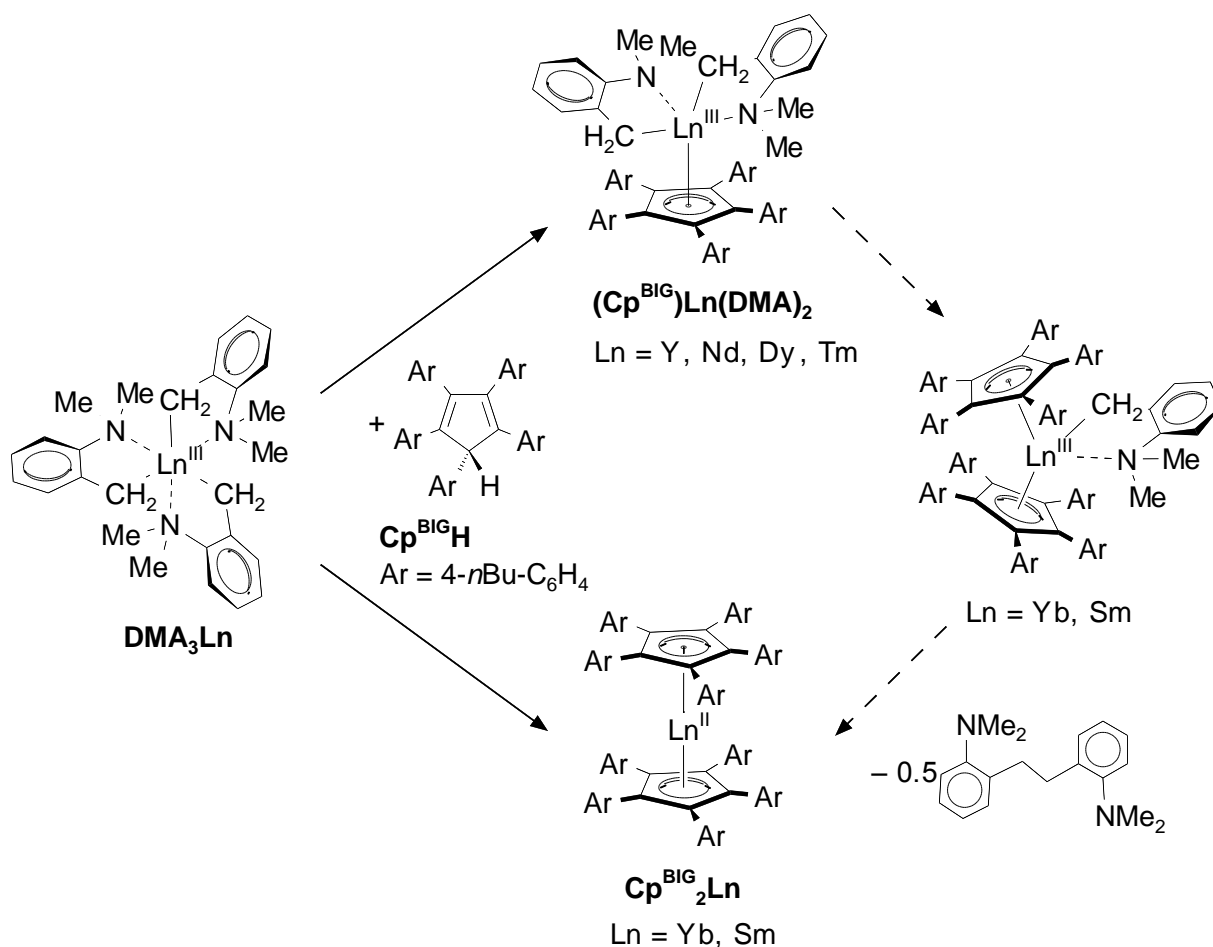
7.3 Sterisch anspruchsvolle Cp-Liganden in der Lanthanoidchemie

Ln^{III} -Benzylkomplexe konnten durch einfache Reaktion einer Benzylkalium Vorstufe mit dem entsprechenden Ln^{III} -Halogenid synthetisiert werden:

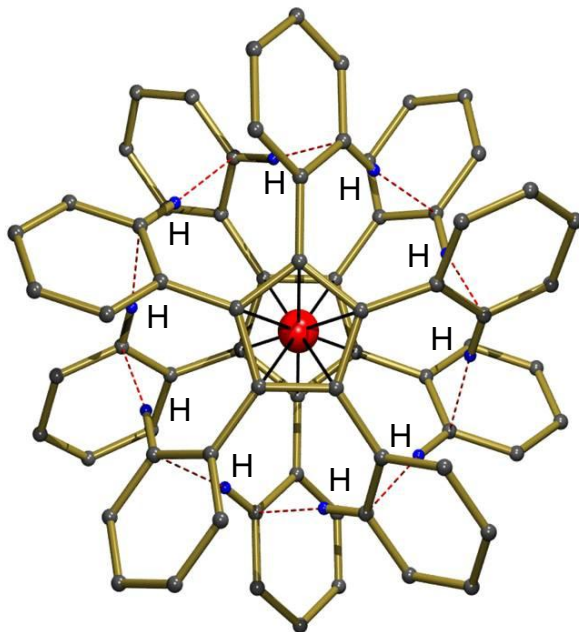


Derartige Komplexe sind starke Deprotonierungsagenzien und stellen folglich wichtige Vorstufen in der Ln^{III} -Chemie dar. Die Kristallstrukturen dieser Serie von DMA_3Ln -Komplexen zeigen eine Reihe von Parallelen und Tendenzen.

Reaktion von DMA_3Ln ($\text{Ln} = \text{Y, Nd, Dy, Tm, Sm, Yb}$) mit $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$ ergab die Halb-Sandwich-Komplexe $[\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Ln}(\text{DMA})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y, Nd, Dy, Tm}$), während für $\text{Ln} = \text{Sm, Yb}$ eine spontane Reduktion der Metallzentren eintrat und die Metallocene $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Ln}$ gebildet wurden:

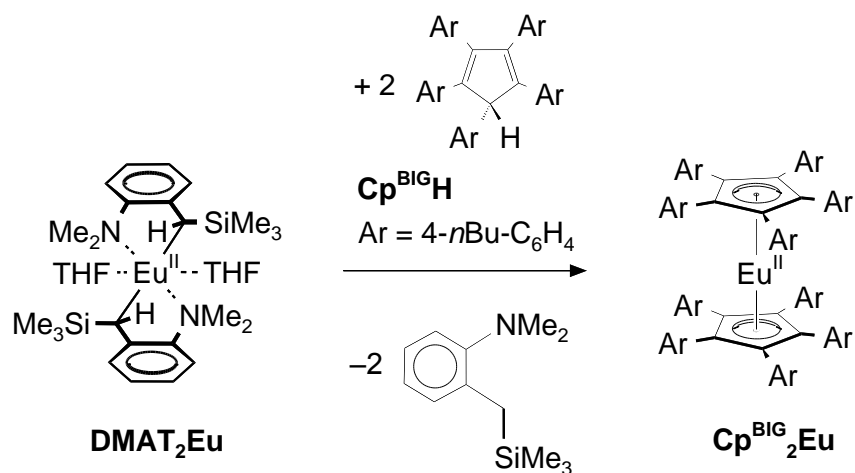


Die spontane Reduktion von $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Sm}$ ist, entgegen aller Erwartungen, auf die besonders hohe Stabilität der Komplexe $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Ln}$ zurückzuführen. Diese Stabilität ist einem $\text{C-H}\cdots\text{C}(\pi)$ -Wasserstoffbrücken-Netzwerk zuzuschreiben, welches durch die gesamte Struktur propagiert:



Aufgrund der hervorragenden Löslichkeit dieser Komplexe in selbst apolaren, inerten Lösungsmitteln wie Hexan, und der Tatsache, daß die Komplexe für unterschiedlichste Metallgrößen isomorph kristallisieren, ist der Cp^{BIG} -Ligand besonders gut geeignet um Metalle in bisher unbekannten niedrigen Oxidationsstufen zu stabilisieren.

$\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Eu}$ wurde durch die Reaktion einer Eu^{II} -Vorstufe mit $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$ synthetisiert:

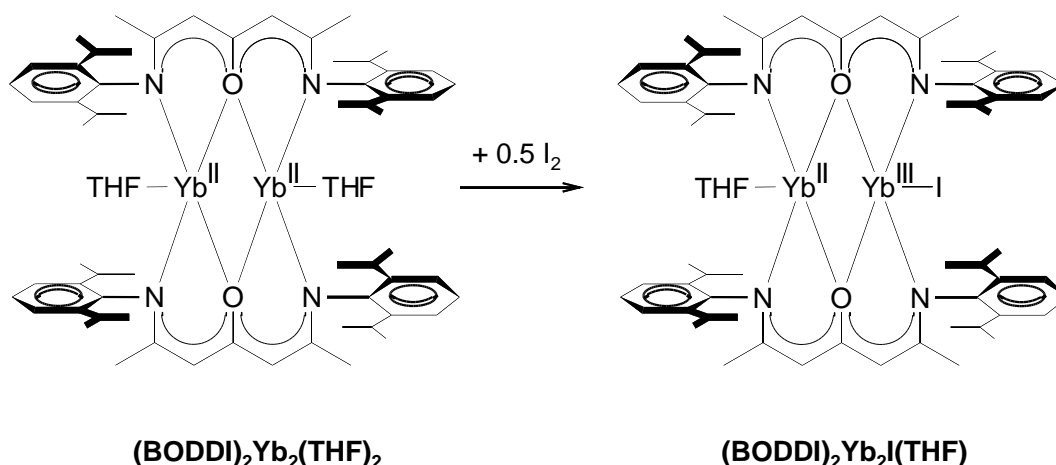


Erste Experimente zeigen, daß der Komplex $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Eu}$ hoch lumineszent ist. Die Quantenausbeute beträgt ca. 41 %.

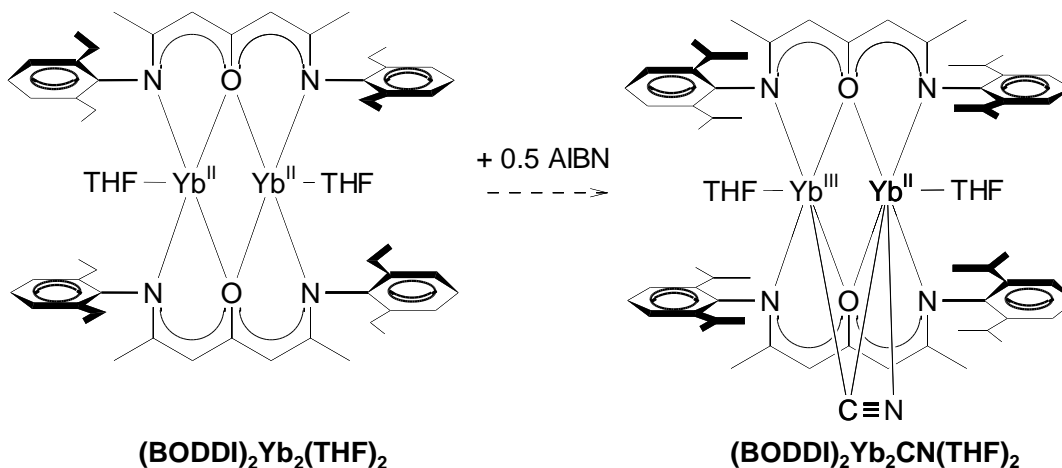
7.4 Verbindungen mit gemischter Valenz

Erstmalig konnten selektiv gemischt valente Lanthanoidkomplexe synthetisiert und charakterisiert werden:

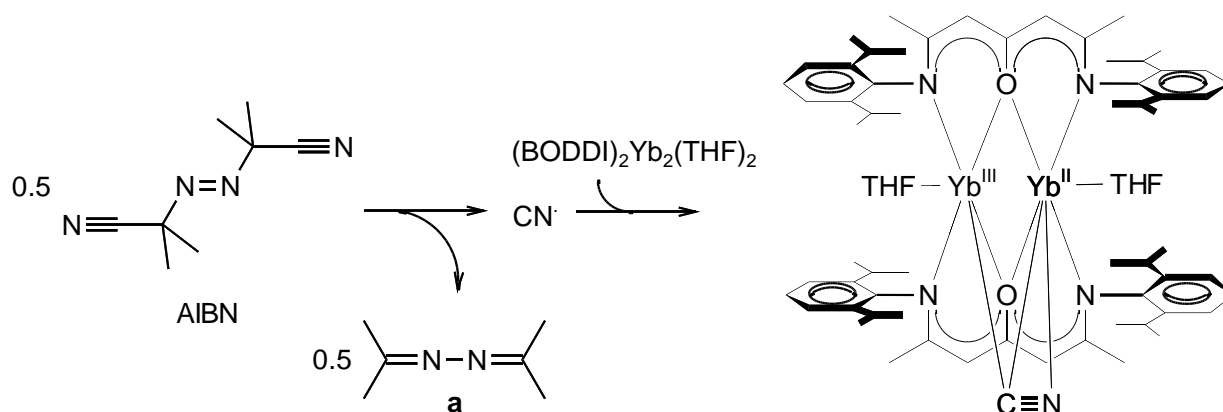
a) Selektive Oxidation von $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ mit einem halben Äquivalent Iod resultierte in der Bildung der gemischt valenten Verbindung $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2\text{I}(\text{THF})$:



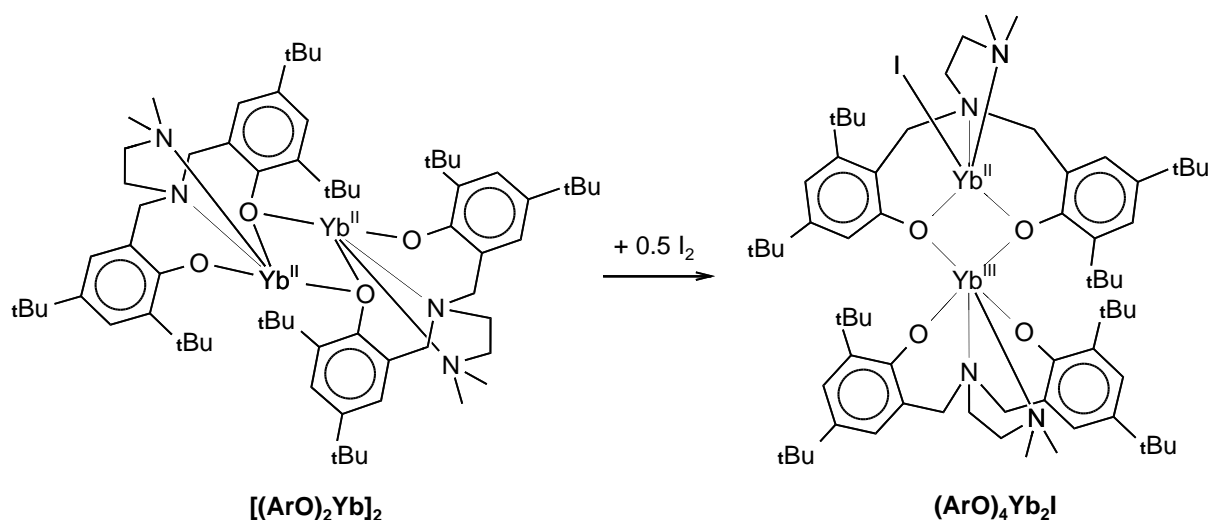
b) Die Reaktion von $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ mit AIBN führte zur Bildung des Komplexes $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2\text{CN}(\text{THF})_2$:



Die Integration eines CN^- -Rests ist auf eine bislang einzigartige Zersetzung des Radikalstarters AIBN unter Bildung von Cyanid-Radikalen und des Nebenprodukts **a** zurückzuführen:



c) Die Reaktion von $[(\text{ArO})_2\text{Yb}]_2$ mit einem halben Äquivalent Iod resultierte in der Bildung der gemischt valenten Verbindung $(\text{ArO})_4\text{Yb}_2\text{I}$:



Gemischt valente Komplexe mit einer Kombination aus einem harten (3+) und einem weichen (2+) Metallzentrum könnten einzigartige katalytische Eigenschaften aufweisen in welchen Elektronenübertragungsprozesse zwischen den beiden Metallzentren eine wichtige Rolle spielen. Allerdings müsste man hierzu noch (im Falle von $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2\text{I}(\text{THF})$ bzw. $(\text{ArO})_4\text{Yb}_2\text{I}$) das I-Atom durch eine nukleophilere Gruppe, wie z. B. OR, NR_2 oder Alkyl, ersetzen.

8 Experimentelles

Allgemeine experimentelle Vorgehensweise

Alle nachfolgenden Reaktionen wurden, soweit nicht anders vermerkt, unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Dabei wurde zum einen mit einer Hochvakuumlinie unter Verwendung der Standard-Schlenk-Technik^[306] und inerte Argon-Atmosphäre und zum anderen mit einer Glove-Box (Model Unilab der Firma MBraun) unter Argonatmosphäre gearbeitet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden unter Schutzgas getrocknet, destilliert und unter Argon aufbewahrt.^[307]

Diethylether, THF, Benzol, Toluol: Natrium/Benzophenon

Pentan, Hexan, DMF: Calciumhydrid

C₆D₆, THF-*d*₈: Na/K-Legierung/Benzophenon

Alle kommerziell erhältlichen Ausgangsverbindungen wurden von Acros Organics, Fluka, Sigma-Aldrich, Alfa Aesar, ABCR, Strem Chemicals Inc., Smart-Elements oder Eurisotop bezogen. Alle eingesetzten flüssigen Substanzen wurden, soweit nicht anders vermerkt, vor dem Gebrauch für 24 Std. über CaH₂ getrocknet und anschließend unter Schutzgasatmosphäre destilliert.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden auf folgenden Geräten durchgeführt:

- Bruker DRX 500
- Bruker DPX 300

Die chemischen Verschiebungen werden in ppm (parts per million) und die Kopplungskonstanten in Hz (Hertz) angegeben. Die chemischen Verschiebungen wurden indirekt auf die Verschiebung des Lösungsmittels referenziert.

- Benzol- d_6 : ^1H : 7.16 ^{13}C : 128.0
- THF- d_8 : ^1H : 3.58, 1.73 ^{13}C : 67.4, 25.2
- CDCl_3 : ^1H : 7.26 ^{13}C : 77.0
- Toluol- d_8 : ^1H : 7.09, 7.00, 6.98, 2.03 ^{13}C : 137.5, 128.9, 128.0, 125.2, 20.4

Die Angaben zu den Multiplizitäten werden wie allgemein üblich abgekürzt:

s	Singulett	q	Quartett	sept	Septett
d	Dublett	quin	Quintett	m	Multipllett
t	Tripllett	sex	Sextett	b	breites Signal
ps-t	Pseudo-Tripllett				

Röntgen-Strukturanalyse

Von einigen synthetisierten Komplexen konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Zur Röntgenstrukturanalyse von geeigneten Einkristallen wurden die Datensätze von D. Bläser (Universität Duisburg-Essen) bestimmt und die Strukturen von Prof. Dr. S. Harder gelöst und verfeinert.

Diffractionmeter measurement device:	Siemens SMART three axis goniometer with Apex II area detector system
Diffractionmeter control software:	Bruker AXS APEX 2 Vers. 1.0-27 2005
Diffractionmeter measurement method:	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Computing data reduction:	Bruker AXS APEX 2 Vers. 1.0-27 2005
Empirical absorption correction:	Bruker AXS APEX 2 Vers. 1.0-27 2005
Strukturlösung:	SHELXS-97 ^[308]
Strukturverfeinerung:	SHELXL-97 ^[309]
Geometrieanalyse und Grafiken:	Platon ^[310]

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden vom mikroanalytischen Labor der Universität Duisburg-Essen mit einem Elementaranalysator der Firma CEInstruments (Typ EA 1110) durchgeführt.

GC/MS

Die Massenspektren wurden mit einem Quadrupol-Massenspektrometer aufgenommen (Agilent HP 5973N MSD), welches mit einem Gaschromatographen der Firma HP (Typ 6890) betrieben wurde.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden auf einem Vertex 70 Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen.

Sol-Gel Coating

Eine farblose Lösung von (DIPP-nacnac)CaOH·THF (0.18 M) wurde über einen Zeitraum von 10 Min. mit CO₂ begast. Alle Objekte wurden mit Ethanol gereinigt und an der Luft getrocknet. Anschließend wurden diese 2-3 mal in die mit CO₂ gesättigte Lösung von (DIPP-nacnac)CaOH·THF eingetaucht, an der Luft getrocknet und mit Hexan gewaschen um organische Rückstände zu beseitigen. Die Proben wurden mit einem Klebstoff auf eine Graphit-Folie aufgebracht und mit Gold bedampft. Die Morphologien der abgeschiedenen CaCO₃ Filme wurden auf einem Raster-Elektronen Mikroskop (SEM; ESEM Quanta 400) untersucht. Die chemische Zusammensetzung wurde durch EDX-Messungen bestimmt.

Mößbauer-Spektroskopie

Für die ¹⁵¹Eu-Mößbauer Spektroskopie wurde der 21.53 keV Übergang einer ¹⁵¹SmF₃ Quelle benutzt. Die Messung wurde in Transmissionsgeometrie in einem N₂-Badkryostaten bei 78 K durchgeführt.

Magnetische Suszeptibilität

102 mg Cp^{BIG}₂Yb wurden in einer Glasampulle unter Vakuum abgeschmolzen und diese an einer Probestange der ACMS-Option (alternative current measurement system) einer PPMS (physical property measurement system), der Firma Quantum Design, befestigt. Die Probe wurde im ZFC-Modus (zero field cooled) zwischen 3K und 300 K, mit einer Feldstärke von 10 kOe (1 Tesla), gemessen.

Lumineszenz-Spektroskopie

Die Messungen wurden auf einem Fluoreszenzspektrometer FL3-22 der Firma Jobin Yvon durchgeführt. Dieses Spektrometer besitzt eine 450 W Xenonlampe zur Probenanregung. Das FL3-22 verfügt über zwei Doppelmonochromatoren nach Czerny-Turner mit 1200 Linien pro mm. Die Messung der Lumineszenz erfolgte mit Hilfe eines Photomultipliers R928P der Firma Hamamatsu.

8.1.1 Synthese von (DIPP-nacnac)CaOH·THF

Methode 1: (DIPP-nacnac)CaN(SiMe₃)₂·THF^[311] (1.00 g, 1.45 mmol) wurde in 10 mL Hexan gelöst. Eine Verbindung mit einem Reaktionsgefäß, welches entgastes Wasser überschichtet mit Hexan enthielt, ergab langsame Diffusion des Wassers in die Calciumamid-Lösung. Nach 2-4 Tagen kristallisierte das Produkt in Form von großen, farblosen Kristallen. Diese Methode konnte mehrfach reproduziert werden. Ausbeute: 350 mg, 0.64 mmol, 44 %.

Methode 2: Entgastes Wasser (40 µL, 2.22 mmol) wurde zu einer Lösung von (DIPP-nacnac)CaN(SiMe₃)₂·THF^[311] (1.50 g, 2.18 mmol) in THF bei -40 °C gegeben. Anschließend wurde auf RT erwärmt und 30 min. bei RT gerührt. Nach dieser Zeit wurde das Lösungsmittel vollständig entfernt, der erhaltene Feststoff mit Hexan (8 mL) gewaschen und letztendlich am Hochvakuum (25 °C, 1 Torr, 30 Min.) getrocknet. Ausbeute: 1.06 g, 1.94 mmol, 89 %. Das Produkt kann aus einer gesättigten, heißen toluolischen Lösung, durch langsames Abkühlen auf 0 °C, umkristallisiert werden. Analysen: Schmelzpunkt 277-280 °C. Elementar Analyse berechnet für C₆₆H₁₀₀Ca₂N₄O₄ (M = 1093.68): C, 72.48; H, 9.22; N, 5.12. Gefunden: C, 72.82; H, 8.87; N, 4.90. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ -0.78 (s, 1H, Ca-OH), 1.05 (d, J = 6.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.22 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.41 (m, 4H, THF), 1.69 (s, 6H, CH₃), 3.15 (sept, J = 6.9 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 3.48 (m, 4H, THF), 4.74 (s, 1H, CH-backbone), 7.06 (s, 6H, Ar-H). ¹H-NMR (300 MHz, THF-d₈): δ -1.09 (s, 1H, Ca-OH), 0.87 (d, J = 6.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.01 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.44 (s, 6H, CH₃), 1.73 (m, 4H, THF), 2.96 (sept, J = 6.9 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 3.58 (m, 4H, THF), 4.44 (s, 1H, CH-backbone), 6.87 (s, 6H, Ar-H). ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ 24.2, 24.3, 25.0, 25.3, 27.8, 68.4, 93.0, 123.2, 123.4, 141.3, 147.6, 164.4. IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3697, 3646, 1623, 1548, 1511, 1461, 1406, 1378, 1313, 1225, 1168, 1098, 1037, 1018, 924, 881, 784, 757 cm⁻¹.

8.1.2 Synthese von (DIPP-nacnac)CaOH·Ph₂CO

Benzophenon (12.6 mg, 69.2 μmol) wurde zu einer Lösung von (DIPP-nacnac)CaOH·THF (37.8 mg, 34.6 μmol) in 500 μL Benzol gegeben. Die Lösung färbte sich unmittelbar nach Zugabe des Benzophenons rot und sofortige Kristallisation von orange-roten Kristallen konnte beobachtet werden. Ausbeute: 21.0 mg, 16.0 μmol, 46 %. IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3697, 3647, 1667, 1623, 1552, 1463, 1377, 1317, 1276, 1175, 1100, 1027, 939, 920, 785, 758 cm⁻¹. Elementaranalyse berechnet für C₈₄H₁₀₄Ca₂N₄O₄ (M = 1312.73): C, 76.79; H, 7.98; N, 4.26. Gefunden: C, 76.92; H, 7.82; N, 3.98.

8.1.3 Synthese von (DIPP-nacnac)CaNH₂·(NH₃)₂

(DIPP-nacnac)CaN(SiMe₃)₂·THF^[311] (1.30 g, 1.88 mmol) wurde in 12 mL Hexan gelöst und mit NH₃ begast, worauf ein gelber Niederschlag ausfiel. Nach dem Zentrifugieren wurde der Niederschlag am Hochvakuum getrocknet (25 °C, 1 Torr, 30 Min.). Ausbeute: 830 mg, 1.69 mmol, 90 %. Das Produkt konnte aus heißem Hexan, durch langsames Abkühlen auf -27 °C, umkristallisiert werden. Analysen: Schmelzpunkt 317 °C (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet für C₂₉H₄₉CaN₅ (M = 507.81): C, 68.59; H, 9.73. Gefunden: C, 68.28; H, 9.81. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ -0.54 (b, 8H, NH₂ und NH₃), 1.09 (d, *J* = 6.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.18 (d, *J* = 6.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.66 (s, 6H, CH₃), 3.20 (sept, *J* = 6.9 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 4.71 (s, 1H, CH-backbone), 7.04 (m, 6H, Ar-H). ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ 23.5, 24.4, 25.3, 28.2, 93.0, 123.6, 125.9, 141.6, 149.1, 164.4. IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3366, 3272, 3251, 3201, 3055, 2956, 2924, 2855, 1544, 1509, 1460, 1422, 1381, 1310, 1253, 1224, 1095, 1019, 922, 782, 756 cm⁻¹.

8.1.4 Synthese von (DIPP-nacnac)CaNH₂·THF

(DIPP-nacnac)CaNH₂·(NH₃)₂ (1.00 g, 1.97 mmol) wurden in 10 mL THF gelöst und anschließend das gesamte Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.). Es wurde ein leicht gelber Feststoff von (DIPP-nacnac)CaNH₂·THF erhalten. Ausbeute: 1.08 g, 1.97 mmol, 100%. Analysen: Schmelzpunkt 308 °C (Zersetzung). ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ -1.62 (s, 2H, NH₂), 1.16 (d, *J* = 6.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.20 (d, *J* = 6.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.40 (m, 4H, THF), 1.69 (s, 6H, CH₃-backbone), 3.14 (sept, *J* = 6.9 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 3.51 (m, 4H, THF), 4.78 (s,

1H, CH-backbone), 7.09 (m, 6H, Ar-H). ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ 24.3, 24.5, 25.0, 25.7, 28.3, 68.2, 93.9, 123.8, 124.2, 141.8, 146.8, 164.9.

8.1.5 Synthese von (DIPP-nacnac)CaCN·THF

Me_3SiCN (64.5 mg einer 10%igen Lösung in C_6D_6 , 65.9 μmol) wurde zu einer Lösung von (DIPP-nacnac)CaH·THF^[40] (35.0 mg, 65.9 μmol) in ca. 500 μL C_6D_6 gegeben. Nach 5 Min. bei Raumtemperatur zeigte das ^1H -NMR Spektrum vollständigen Umsatz ohne Bildung von Nebenprodukten. Konzentrierung der Lösung im Hochvakuum und anschließendes Abkühlen auf +6 °C führte zur Kristallisation des Produkts in Form von farblosen Blöcken. Ausbeute: 18.3 mg, 33.0 μmol , 50 %. Analyse: Schmelzpunkt 95 °C (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{49}\text{CaN}_3\text{O}$ (M = 555.85): C, 73.47; H, 8.89. Gefunden: C, 73.15; H, 8.99. ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 1.23 (d, J = 6.9 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.25 (d, J = 6.9 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.39 (m, 4H, THF), 1.61 (s, 6H, CH_3 -backbone), 3.18 (sept, J = 6.9 Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.37 (m, 4H, THF), 4.73 (s, 1H, CH-backbone), 7.05-7.16 (m, 6H, Ar-H). ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ 24.6, 24.7, 25.4, 25.8, 27.9, 69.3, 94.8, 123.6, 124.1, 142.2, 147.3, 158.1, 165.5. IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3054, 2953, 2852, 2142, 2117, 1539, 1514, 1462, 1405, 1314, 1260, 1170, 1100, 1020, 926, 788, 760, 723 cm^{-1} .

8.1.6 Synthese von (DIPP-nacnac)CaCl·THF

(DIPP-nacnac)CaN(SiMe₃)₂·THF^[311] (600 mg, 869 μmol) wurde zu einer Suspension von $\text{Et}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$ (120 mg, 869 μmol) in THF (8 mL) gegeben. Rühren für den Zeitraum von einer Stunde resultierte in einer klaren Lösung. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.) und der verbleibende, klebrige Rückstand mit 10 mL Pentan gewaschen. Trocknen am Hochvakuum (25 °C, 1 Torr, 30 Min.) ergab das Produkt als weißen Feststoff. Ausbeute: 344 mg, 609 μmol , 70 %. Das Produkt konnte durch Abkühlen einer gesättigten, toluolischen Lösung auf -27 °C umkristallisiert werden. Analysen: Schmelzpunkt 165 °C (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{CaClN}_2\text{O}$ (M = 565.29): C, 70.12; H, 8.74. Gefunden: C, 69.77; H, 8.80. ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 1.18 (d, J = 6.8 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.23 (d, J = 6.8 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.33 (m, 4H, THF), 1.64 (s, 6H, CH_3 -backbone), 3.15 (sept, J = 6.8 Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.64 (m, 4H,

THF), 4.74 (s, 1H, CH-backbone), 7.12 (m, 6H, Ar-H). ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ 24.4, 24.5, 25.1, 28.0, 69.6, 94.1, 123.1, 124.0, 141.6, 146.7, 165.2.

8.1.7 Synthese von (DIPP-nacnac)YbNSi(NMe₃)₂·THF

DIPP-nacnac-H (2.30 g, 5.49 mmol)^[312] und KN(SiMe₃)₂ (2.19 g, 10.98 mmol) wurden in THF (15 mL) vorgelegt. Anschließend wurde eine Suspension von YbI₂^[313] (2.34 g, 5.49 mmol) in 10 mL THF zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Zentrifugieren wurde das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.) und der resultierende, violette, Feststoff aus Pentan, durch Abkühlen auf -27 °C umkristallisiert. Das Produkt kristallisierte in Form von großen, violetten, Blöcken. Ausbeute: 2.50 g, 3.04 mmol, 55 %. Analysen: Schmelzpunkt 150 °C (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet für C₃₉H₆₇N₃OSi₂Yb (M = 823.18): C, 56.90; H, 8.20. Gefunden: C, 56.64; H, 8.38. ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 0.20 (s, 18H, SiMe₃), 0.86 (m, 4H, THF), 1.24 (d, J = 6.6 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.36 (d, J = 6.6 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.62 (s, 6H, CH₃-backbone), 3.26-3.35 (m, 8H, CH(CH₃)₂, THF), 4.77 (s, 1H, CH-backbone), 7.10-7.15 (m, 6H, Ar-H). ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ 5.8, 24.7, 25.0, 25.4, 25.5, 28.3, 69.3, 93.5, 124.0, 124.6, 141.3, 147.0, 165.4.

8.1.8 Synthese von (DIPP-nacnac)YbH·THF

Phenylsilan (129 mg, 1.19 mmol) wurde zu einer Lösung von (DIPP-nacnac)YbN(SiMe₃)₂·THF (1.00 g, 1.19 mmol) in 6 mL Hexan gegeben. Die Lösung wurde für eine Stunde auf 60 °C erhitzt und anschließend bis auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens konzentriert. Langsames Abkühlen auf -27 °C führte zur Bildung von großen, violetten Kristallen. Ausbeute: 215 mg, 324 μmol , 27 %. Schmelzpunkt 185 °C (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet für C₃₃H₅₀YbN₂O (M = 663.80): C, 59.71; H, 7.59. Gefunden: C, 59.43; H, 7.70. ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 1.07 (d, J = 6.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.24 (d, J = 6.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.41 (m, 4H, THF), 1.55 (s, 6H; CH₃-backbone), 3.17 (sept, J = 6.9 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 3.61 (m, 4H, THF), 4.68 (s, 1H, CH-backbone), 7.05-7.15 (m, 6H, Ar-H), 9.92 (s, Satelliten: $J(^{171}\text{Yb}, ^1\text{H})$ = 398 Hz, 1H, Yb-H). ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ 24.4, 24.9, 25.4, 25.9, 28.0, 69.5, 94.2, 123.6, 123.9, 141.9, 145.8, 163.8.

8.1.9 Synthese von (DIPP-nacnac)YbOH·THF

Entgastes Wasser (32 μL , 1.78 mmol) wurde zu einer auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von (DIPP-nacnac)YbN(SiMe₃)₂·THF (1.48 g, 1.79 mmol) in 10 mL THF gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 30 Min. gerührt. Anschließend wurde das gesamte Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt (25 $^{\circ}\text{C}$, 1 Torr, 30 Min.) und der resultierende grüne Feststoff mit Hexan gewaschen (2 \times 5 mL). Nach dem Trocknen am Hochvakuum (25 $^{\circ}\text{C}$, 1 Torr, 30 Min.) wurde das Produkt als dunkelgrüner Feststoff erhalten. Ausbeute: 480 mg, 706 μmol , 40 %. Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse konnten durch langsames Abkühlen einer heißen, konzentrierten, toluolischen Lösung auf $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden. Die letztendliche Ausbeute an analytisch reinem Produkt beträgt ca. 20 %. Schmelzpunkt 198 $^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet für C₃₃H₅₀N₂O₂Yb (M = 679.80): C, 58.30; H, 7.41. Gefunden: C, 57.98; H, 7.57. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ -0.23 (s, 1H, Yb–OH), 1.06 (d, J = 6.5 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.21 (d, J = 6.5 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.23–1.60 (m, 10H, CH₃-backbone, THF), 3.19 (sept, J = 6.5 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 3.48 (m, 4H, THF), 4.70 (s, 1H; CH-backbone), 7.02–7.12 (m, 6H; Ar–H). ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ 24.2, 24.5, 24.8, 25.2, 27.6, 68.4, 94.2, 123.3, 123.4, 141.3, 146.8, 162.7. IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1509, 1462, 1403, 1377, 1313, 1261, 1225, 1168, 1098, 1017, 923, 880, 784, 722 cm^{-1} . Es konnte keine Resonanz für die O–H Schwingung beobachtet werden. In manchen Fällen wurde ein breites Signal bei 3423 cm^{-1} gefunden, welches eher auf Hydrolyse als auf die Yb–OH-Streckschwingung zurückzuführen ist. Das IR Spektrum von (DIPP-nacnac)CaOH·THF zeigt eine schwache, jedoch scharfe Resonanz bei 3697 cm^{-1} . Ebenso wurde keine Resonanz für die O–H-Streckschwingung im IR Spektrum des Matrixisolierten Sm(OH)₂ gefunden. Diese Beobachtung steht im Einklang mit Berechnungen, welche eine besonders schwache Intensität dieser Signale vorhersagen.^[232]

8.1.10 Allgemeine Vorgehensweise für katalytische Hydrosilylierungen

Ein typisches Hydrosilylierungsexperiment wurde wie folgt durchgeführt: In einem Schlenkkolben wurden 1,1-Diphenylethylen (2.0 mmol) und Phenylsilan (2.0 mmol) vorgelegt. Nach der Zugabe des Katalysators (2.5 mol % für DMAT₂M, 5 mol % für Ca–H bzw. Yb–H und 1.67 mol % für DMA₃Ln) wurde die Lösung auf 50 $^{\circ}\text{C}$ erhitzt.

Bei den Experimenten in THF wurde vor der Zugabe des Katalysators ca. 1 mL THF zugegeben. Der Umsatz wurde durch die Entnahme von Proben in regelmäßigen Zeitabständen, mittels ^1H -NMR Spektroskopie und GC-MS, verfolgt. Alle Hydrosilylierungs- und Initiierungsprodukte wurden als Reinsubstanzen isoliert und vollständig durch ^1H , ^{13}C und 2D-NMR Spektroskopie, sowie GC-MS, charakterisiert.

8.1.11 Synthese von DMA_3Yb

Eine gekühlte Lösung ($-50\text{ }^\circ\text{C}$) aus 2.08 g (12.0 mmol) $o\text{-NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{K}^{[25]}$ in 20 mL THF wurde zu einer gekühlten Suspension ($-50\text{ }^\circ\text{C}$) von 1.12 g (4.01 mmol) YbCl_3 in 30 mL THF gegeben. Ein schlagartiger Wechsel der Farbe von orange-rot nach blau wurde beobachtet. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und für 1 Std. bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde zentrifugiert und vollständig am Hochvakuum eingeeengt ($25\text{ }^\circ\text{C}$, 1 Torr, 30 Min.). Der Rückstand wurde in einem Toluol/Hexan Gemisch aufgenommen und auf $-27\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Die Verbindung kristallisierte in Form von dunkel blauen Blöcken. Ausbeute: 596 mg, 1.04 mmol, 26 %. Schmelzpunkt $157\text{ }^\circ\text{C}$ (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{Yb}$ ($M = 575.63$): C, 56.34; H, 6.30. Gefunden: C, 56.01; H, 6.42.

8.1.12 Synthese von DMA_3Sm

Gleiche Vorgehensweise wie für DMA_3Yb , jedoch Verwendung von SmBr_3 anstelle von YbCl_3 . Das Produkt kristallisierte in Form von dunkel roten Blöcken. Ausbeute: 21 %. Schmelzpunkt $150\text{ }^\circ\text{C}$ (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{Sm}$ ($M = 552.95$): C, 58.65; H, 6.56. Gefunden: C, 58.23; H, 6.62. Trotz des paramagnetischen Verhaltens konnten gut aufgelöste NMR-Spektren erhalten werden: ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ -1.77 (b, 18H, NMe_2), 4.58 (b, 3H, Aryl), 7.12 (b, 3H, Aryl), 7.25 (b, 3H, Aryl), 9.80 (b, 3H, Aryl), 14.25 (b, 6H, CH_2). ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 39.4, 44.7, 111.9, 122.7, 124.3, 128.7, 131.5, 154.7.

8.1.13 Synthese von DMA_3Nd

Gleiche Vorgehensweise wie für DMA_3Yb , jedoch Verwendung von NdCl_3 anstelle von YbCl_3 . Das Produkt kristallisierte in Form von grün-braunen Blöcken. Ausbeute: 32 %. Schmelzpunkt $146\text{ }^\circ\text{C}$ (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{Nd}$ ($M = 546.83$): C, 59.30; H, 6.64. Gefunden: C, 59.13; H, 6.81.

8.1.14 Synthese von DMA₃Dy

Gleiche Vorgehensweise wie für DMA₃Yb, jedoch Verwendung von DyCl₃ anstelle von YbCl₃. Das Produkt kristallisierte in Form von gelben Blöcken. Ausbeute: 38 %. Schmelzpunkt 154 °C (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet für C₂₇H₃₆N₃Dy (M = 565.09): C, 57.39; H, 6.42. Gefunden: C, 57.05; H, 6.59.

8.1.15 Synthese von DMA₃Ho

Gleiche Vorgehensweise wie für DMA₃Yb, jedoch Verwendung von HoI₃ anstelle von YbCl₃. Das Produkt kristallisierte in Form von orangenen Blöcken. Ausbeute: 38 %. Schmelzpunkt 156 °C (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet für C₂₇H₃₆N₃Ho (M = 567.53): C, 57.14; H, 6.39. Gefunden: C, 56.79; H, 6.29.

8.1.16 Synthese von DMA₃Tm

Gleiche Vorgehensweise wie für DMA₃Yb, jedoch Verwendung von TmCl₃ anstelle von YbCl₃. Das Produkt kristallisierte in Form von gelben Blöcken. Ausbeute: 40 %. Schmelzpunkt 157 °C (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet für C₂₇H₃₆N₃Tm (M = 571.53): C, 56.74; H, 6.35. Gefunden: C, 56.59; H, 6.23.

8.1.17 Synthese von (Cp^{BIG})Y(DMA)₂

DMA₃Y (22.3 mg, 45.4 μmol) und Cp^{BIG}H^[86,87] (33.0 mg, 45.4 μmol) wurden in ca. 500 μL Benzol gelöst vorgelegt und für 18 Std. auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurde am Hochvakuum vollständig eingeeengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.), wobei ein öliges Rückstand verblieb. Zugabe von ca. 400 μL Pentan führte zur Kristallisation des Produkts in Form von kleinen farblosen Nadeln. Die Kristalle wurden zweimal mit je 400 μL Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet (25 °C, 1 Torr, 30 Min). Ausbeute: 15.0 mg, 13.9 μmol, 31 %. Kristalle, groß genug für eine Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Abkühlen einer Lösung in Hexan erhalten werden. Elementaranalyse berechnet für C₇₃H₈₉N₂Y (M = 1083.41): C, 80.93; H, 8.28. Gefunden: C, 80.53; H, 8.16. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ 0.83 (t, J = 7.4 Hz, 15H, CH₃), 1.20 (m, 10H, CH₂), 1.45 (m, 10H, CH₂), 2.02 (s, 4H, CH₂-benzyl), 2.33–2.53 (m, 22H, CH₂ und NMe₂), 6.74 (m, 2H, Aryl), 6.85 (d, J = 8.0 Hz, 10H, Aryl), 6.88–6.99 (m, 4H, Aryl), 7.09 (m, 2H, Aryl), 7.18 (d, J = 8.0 Hz, 10H, Aryl). ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ 14.1, 22.6, 33.5, 35.5, 47.2, 48.3 (d, J(¹³C-⁸⁹Y) = 34.7 Hz, CH₂), 118.4, 120.7, 126.8, 127.0, 127.8, 131.1, 132.4, 134.0, 140.0, 144.9, 145.6.

8.1.18 Synthese von $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Nd}(\text{DMA})_2$

Gleiche Vorgehensweise wie für $[\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Y}(\text{DMA})_2]$, jedoch Verwendung von DMA_3Nd anstelle von DMA_3Y . Das Produkt kristallisierte in Form von farblosen Nadeln. Ausbeute: 34 %. Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{73}\text{H}_{89}\text{N}_2\text{Nd}$ ($M = 1138.74$): C, 77.00; H, 7.88. Gefunden: C, 76.88; H, 7.75.

8.1.19 Synthese von $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Dy}(\text{DMA})_2$

Gleiche Vorgehensweise wie für $[\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Y}(\text{DMA})_2]$, jedoch Verwendung von DMA_3Dy anstelle von DMA_3Y . Das Produkt kristallisierte in Form von farblosen Nadeln. Ausbeute: 36 %. Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{73}\text{H}_{89}\text{N}_2\text{Dy}$ ($M = 1157.00$): C, 75.78; H, 7.75. Gefunden: C, 75.62; H, 7.59.

8.1.20 Synthese von $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Tm}(\text{DMA})_2$

Gleiche Vorgehensweise wie für $[\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{Y}(\text{DMA})_2]$, jedoch Verwendung von DMA_3Tm anstelle von DMA_3Y . Das Produkt kristallisierte in Form von farblosen Nadeln. Ausbeute: 38 %. Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{73}\text{H}_{89}\text{N}_2\text{Tm}$ ($M = 1163.44$): C, 75.36; H, 7.71. Gefunden: C, 75.24; H, 7.60.

8.1.21 Synthese von $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Yb}$

DMA_3Yb (13.1 mg, 22.7 μmol) und $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}^{[86,87]}$ (33.0 mg, 45.4 μmol) wurden in ca. 500 μL Benzol vorgelegt und für 18 Std. auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurde am Hochvakuum vollständig eingeeengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.), wobei ein öliger Rückstand verblieb. Dieser wurde in ca. 250 μL warmen Hexan gelöst und dann langsam auf -27 °C abgekühlt. Das Produkt kristallisierte in Form von großen grünen Blöcken. Ausbeute: 25.0 mg, 15.4 μmol , 36 %. Schmelzpunkt 193 °C. Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{110}\text{H}_{130}\text{Yb}$ ($M = 1625.30$): C, 81.29; H, 8.06. Gefunden: C, 80.89; H, 8.24. ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 0.89 (t, $J = 7.2$ Hz, 30H, CH_3), 1.28 (m, 20H, CH_2), 1.53 (m, 20H, CH_2), 2.46 (t, $J = 7.2$ Hz, 20H, CH_2), 6.83 (d, $J = 7.6$ Hz, 20H, Aryl), 7.13 ppm (d, $J = 7.6$ Hz, 20H, Aryl). ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ 14.2, 22.8, 34.2, 35.7, 124.0, 128.5, 131.9, 134.2, 140.0.

8.1.22 Synthese von $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Sm}$

Gleiche Vorgehensweise wie für $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Yb}$, jedoch Verwendung von DMA_3Sm anstelle von DMA_3Yb . Das Produkt kristallisierte in Form dunkel rot-braunen Blöcken. Ausbeute: 36 %. Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{110}\text{H}_{130}\text{Sm}$ ($M = 1602.62$): C,

82.44; H, 8.18. Gefunden: C, 82.02; H, 8.31. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ 2.18 (t, J = 7.4 Hz, 30H, CH_3), 3.06 (m, 20H, CH_2), 3.88 (m, 20H, Aryl), 5.13 (t, J = 7.4 Hz, 20H, CH_2), 11.26 (br, 20H, Aryl), 15.67 (br, 20H, Aryl). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ 15.4, 24.5, 37.4, 38.0, 129.8, 137.1, 145.8, 165.0, 183.5.

8.1.23 Synthese von $\text{DMAT}_2\text{Eu}(\text{THF})_2$ ($\text{DMAT} = o\text{-NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$)

2.00 g (8.15 mmol) $\text{DMATK}^{[8]}$ wurden mit 2.20 g (4.00 mmol) $\text{EuI}_2(\text{THF})_2^{[313]}$ in ca. 25 mL THF vorgelegt und für ca. 50 Std. bei RT gerührt. Die gelb-orangene Suspension wurde am Hochvakuum vollständig eingeeengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.) und zweimal mit je 25 mL Benzol extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden am Hochvakuum vollständig eingeeengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.) und mit ca. 20 mL Hexan versetzt. Anschließend wurden ca. 17 mL THF zugesetzt und in der Hitze vom unlöslichen Rückstand abzentrifugiert. Die klare Lösung wurde auf -27 °C gekühlt. Nach ca. 24 Std. bildeten sich große gelb-orangene Nadeln des Produkts. Ausbeute: 2.91 g, 3.72 mmol, 93 %. Schmelzpunkt 168 °C (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}_2\text{Eu}$ (M = 781.06): C, 55.36; H, 8.26. Gefunden: C, 54.98; H, 7.94.

8.1.24 Synthese von $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Eu}$

20.0 mg $\text{DMAT}_2\text{Eu}(\text{THF})_2$ (28.2 μmol) wurden mit 41.0 mg (56.4 μmol) $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}^{[86,87]}$ in ca. 500 μL C_6H_6 vorgelegt und 72 Std. bei 65 °C erhitzt. Anschließend wurde am Hochvakuum vollständig eingeeengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.) und der Rückstand in ca. 300 μL Hexan aufgenommen. Es wurde in der Hitze gelöst und langsam auf -27 °C abgekühlt. Es bildeten sich viele orangene Blöcke des Produkts. Ausbeute: 20.9 mg, 13.0 μmol , 46 %. Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{110}\text{H}_{130}\text{Eu}$ (M = 1604.17): C, 82.36; H, 8.17. Gefunden: C, 82.17; H, 7.99.

8.1.25 Reaktion von $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Sm}$ mit N_2

35.0 mg (21.8 μmol) $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Sm}$ wurden in 500 μL C_6D_6 vorgelegt und mit einem bar N_2 begast. Anschließend wurde 18 Std. auf 60 °C erhitzt. Es konnte weder eine Farbänderung, noch eine Änderung im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum beobachtet werden.

8.1.26 Reaktion von $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Nd}(\text{DMA})_2$ mit KC_8

45.0 mg (39.5 μmol) $(\text{Cp}^{\text{BIG}})\text{Nd}(\text{DMA})_2$ wurden in 500 μL Benzol vorgelegt und mit 6.14 mg (45.4 μmol) KC_8 versetzt. Anschließend wurde 18 Std. bei RT gerührt

(Vortex). Es wurde abzentrifugiert und die dunkelrote, sehr viskose Lösung auf +7 °C abgekühlt. Es sind selbst nach mehreren Tagen keine Kristalle entstanden. Es wurden weitere Kristallisationsversuche aus verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittel-Mischungen unternommen, jedoch alle ohne Erfolg.

8.1.27 Reaktion von $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Ca}$ mit KC_8 bzw. Cs^0

a) 45.0 mg (30.2 μmol) $\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Ca}$ wurden in 500 μL Benzol vorgelegt und mit 4.70 mg (34.7 μmol) KC_8 versetzt. Anschließend wurde 18 Std. bei RT gerührt (Vortex) und abzentrifugiert. Die Mutterlauge (sehr dunkel gefärbt) wurde am Hochvakuum vollständig eingeeengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.) und in ca. 250 μL Hexan aufgenommen. Abkühlen auf -27 °C führte zur Bildung von hell-blauen Blöcken.

b) Durchführung analog zu a), jedoch Verwendung von Cs^0 anstelle von KC_8 : Das Cs-Metall wurde vollständig konsumiert und die Reaktionslösung war sehr dunkel gefärbt. Durch Abkühlen einer konzentrierten hexanischen Lösung auf -27 °C konnten keine Kristalle erhalten werden.

8.1.28 Reaktion von $\text{DMAT}_2\text{Yb} \cdot (\text{THF})_2$ ($\text{DMAT} = o\text{-NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$) mit $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$

50.0 mg (68.8 μmol) $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$ wurden zusammen mit 50.2 mg (68.8 μmol) $\text{DMAT}_2\text{Yb} \cdot (\text{THF})_2$ in 500 μL C_6D_6 vorgelegt und für 6-8 Std. auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurde vollständig am Hochvakuum eingeeengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.) und der Rückstand mit ca. 250 μL Hexan aufgenommen. Langsames Abkühlen auf -27 °C führte zur Bildung von sehr feinen roten Nadeln. Ausbeute: 27 mg, 24.4 μmol , 35 %. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ 0.37 (s, 9H, SiMe_3), 0.80 (t, $J = 7.4$ Hz, 15H, CH_3), 1.23 (m, 10H, CH_2), 1.48 (m, 10H, CH_2), 1.69 (b, 1H, CH), 2.43 (t, $J = 7.4$ Hz, 10H, CH_2), 2.56-2.66 (m, 6H, NMe_2), 6.31 (m, 1H, Aryl), 6.59 (m, 1H, Aryl), 6.81 (m, 1H, Aryl), 6.87-7.03 (m, 11H, Aryl), 7.23 (m, 10H, Aryl).

8.1.29 Reaktion von $\text{DMAT}_2\text{Ca} \cdot (\text{THF})_2$ ($\text{DMAT} = o\text{-NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$) mit $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$

Durchführung analog 8.1.28, jedoch Verwendung von $\text{DMAT}_2\text{Ca} \cdot (\text{THF})_2$ anstelle von $\text{DMAT}_2\text{Yb} \cdot (\text{THF})_2$. Es wurden sehr feine farblose Nadeln erhalten. Ausbeute: 39 %. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ 0.37 (s, 9H, SiMe_3), 0.83 (t, $J = 7.4$ Hz, 15H, CH_3), 1.23 (m, 10H, CH_2), 1.46 (m, 11H, CH_2 und CH), 2.44 (t, $J = 7.4$ Hz, 10H, CH_2), 2.51-

2.70 (m, 6H, NMe₂), 6.32 (m, 1H, Aryl), 6.64 (m, 1H, Aryl), 6.83 (m, 2H, Aryl), 6.80-6.97 (m, 10H, Aryl), 7.17-7.25 (m, 10H, Aryl).

8.1.30 Reaktion von (Cp^{BIG})Y(DMA)₂ mit PhSiH₃

45.0 mg (41.6 μmol) (Cp^{BIG})Y(DMA)₂ wurden in ca. 500 μL C₆D₆ vorgelegt und mit 99.0 mg (90.6 μmol) einer 10 %igen Stammlösung von PhSiH₃ in C₆D₆ versetzt. Anschließend wurde für 2 Std. auf 60 °C erhitzt. Während dieser Zeit färbte sich die Reaktionsmischung von leicht gelb zu rot. Das ¹H-NMR Spektrum zeigte vollständigen Umsatz der Ausgangsverbindung (Cp^{BIG})Y(DMA)₂. Es wurde vollständig am Hochvakuum eingeeengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.) und mit ca. 200 μL Pentan aufgenommen. Die klare rote Lösung wurde auf -27 °C gekühlt. Selbst nach mehreren Tagen kam es zu keiner Kristallisation.

8.1.31 Reaktion von (Cp^{BIG})Y(DMA)₂ mit H₂

a) 100 mg (92.4 μmol) (Cp^{BIG})Y(DMA)₂ wurden in ca. 3.5 mL Benzol vorgelegt und in einem Autoklaven mit 20 bar H₂ beladen. Anschließend wurde für 18 Std. auf 70 °C erhitzt. Anschließend wurde vollständig am Hochvakuum eingeeengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.) und mit ca. 700 μL Pentan versetzt. Es fiel sofort sehr viel eines farblosen Niederschlags aus. Es wurde zentrifugiert und der Rückstand am Hochvakuum getrocknet (25 °C, 1 Torr, 30 Min.). Versuche aus verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittel-Mischungen Kristalle zu erhalten waren erfolglos.

b) Das Experiment wurde bei RT wiederholt. Das Rohprodukt wurde mit ca. 600 μL Pentan versetzt worauf eine klare rote Lösung entstand. Abkühlen auf -27 °C führte nach mehreren Tagen zur Kristallisation des Edukts (Cp^{BIG})Y(DMA)₂ in ca. 60 %iger Ausbeute

8.1.32 Synthese von (Ar^{Pr}₅C₅)Y(DMA)₂

1.00 g (1.52 mmol) Ar^{Pr}₅C₅H^[87] wurden zusammen mit 747 mg (1.52 mmol) DMA₃Y^[239] in ca. 10 mL Benzol gelöst vorgelegt und für 18 Std. auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurde am Hochvakuum vollständig eingeeengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.), wobei ein öliger Rückstand verblieb. Zugabe von ca. 4 mL Pentan führte zur Kristallisation des Produkts in Form von kleinen farblosen Blöcken. Die Kristalle wurden zweimal mit je 3 mL Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet (25 °C, 1 Torr, 30 Min.). Ausbeute: 1.00 g, 988 μmol, 65 %. Kristalle, groß genug für eine

Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Abkühlen einer Lösung in Hexan erhalten werden. Elementaranalyse berechnet für $C_{68}H_{79}N_2Y$ ($M = 1013.27$): C, 80.60; H, 7.86. Gefunden: C, 80.39; H, 7.70. 1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 0.81 (t, $J = 7.4$ Hz, 15H, CH_3), 1.48 (sex, $J = 7.4$ Hz, 10H, CH_2), 2.03 (b, 4H, CH_2 -benzyl), 2.30–2.49 (m, 22H, CH_2 und NMe_2), 6.74 (m, 4H, Aryl), 6.83 (d, $J = 8.0$ Hz, 10H, Aryl), 7.03–7.11 (m, 4H, Aryl), 7.18 (d, $J = 8.0$ Hz, 10H, Aryl).

8.1.33 Reaktion von $(Ar^{Pr}_5C_5)Y(DMA)_2$ mit H_2

Das Experiment wurde analog 8.1.31b durchgeführt. Abkühlen einer Lösung des Rohprodukts in Pentan auf -27 °C führte nach mehreren Tagen zur Kristallisation des Edukts $(Ar^{Pr}_5C_5)Y(DMA)_2$ in ca. 69 %iger Ausbeute.

8.1.34 Synthese von $(Cp^{BIG})Y(Bz)_2 \cdot THF$

1.00 g (1.38 mmol) $Cp^{BIG}H^{[86,87]}$ wurden zusammen mit 746 mg (1.38 mmol) $Bz_3Y^{[314]}$ in Benzol/THF (9 mL/1mL) vorgelegt und 2 Std. auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurde am Hochvakuum vollständig eingeeengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.) und das verbleibende Öl in ca. 5 mL Pentan aufgenommen. Es fiel unmittelbar ein voluminöser, farbloser Niederschlag aus. Es wurde zentrifugiert und der Rückstand am Hochvakuum getrocknet (25 °C, 1 Torr, 30 Min). Ausbeute: 930 mg, 869 μ mol, 63 %. 1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 0.80 (t, $J = 7.4$ Hz, 15H, CH_3), 0.95 (m, 4H, THF), 1.17 (sex, $J = 7.4$ Hz, 10H, CH_2), 1.41 (quin, $J = 7.4$ Hz, 4H, CH_2), 2.38 (t, $J = 7.4$ Hz, 10H, CH_2), 2.50 (b, 4H, CH_2 -benzyl), 3.05 (m, 4H, THF), 6.72 (m, 2H, Aryl), 6.90 (d, $J = 8.0$ Hz, 10H, Aryl), 7.04–7.15 (m, 8H, Aryl), 7.32 (d, $J = 8.0$ Hz, 10H, Aryl).

8.1.35 Reaktion von $(Cp^{BIG})Y(Bz)_2$ mit H_2

Das Experiment wurde analog 8.1.31b durchgeführt. Abkühlen einer Lösung des Rohprodukts in Hexan/THF (8:1) führte zur Bildung von farblosen Stäbchen.

8.1.36 Reaktion von $(Ar^{Pr}_5C_5)Y(DMA)_2$ mit $AlMe_3$

a) 44.0 mg (43.4 μ mol) $(Ar^{Pr}_5C_5)Y(DMA)_2$ wurden in ca. 500 μ L Benzol vorgelegt und mit 59.7 mg (86.8 μ mol) einer 1M Lösung von $AlMe_3$ in Heptan versetzt. Nach einer Std. bei RT wurde am Hochvakuum vollständig eingeeengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.) und der Rückstand in ca. 300 μ L Hexan aufgenommen. Daraufhin bildete sich viel amorpher Feststoff. Es wurde durch Zentrifugation getrennt und der Rückstand

noch zweimal mit je 300 μL Hexan gewaschen. Aus einer Mischung von Toluol/Hexan konnten bei RT farblose Blöcke erhalten werden.

b) 44.0 mg (43.4 μmol) $(\text{Ar}^{\text{Pr}}_5\text{C}_5)\text{Y}(\text{DMA})_2$ wurden in ca. 500 μL Benzol vorgelegt und mit 59.7 mg (86.8 μmol) einer 1M Lösung von AlMe_3 in Heptan versetzt. Anschließend wurde für 18 Std. auf 60 $^\circ\text{C}$ erhitzt und dann vollständig am Hochvakuum eingeeengt (25 $^\circ\text{C}$, 1 Torr, 30 Min.). Der Rückstand wurde in ca. 300 μL Hexan aufgenommen wobei sehr wenig amorpher Feststoff ausfiel. Es wurde von diesem durch Zentrifugation getrennt und die Mutterlauge auf -27°C gekühlt. Über Nacht bildeten sich große, farblose Polyeder.

8.1.37 Reaktion von $[(\text{ArO})_2\text{Yb}]_2$ mit Di-*t*Bu-peroxid

16.9 mg (11.4 μmol) $[(\text{ArO})_2\text{Yb}]_2^{[286]}$ wurden in ca. 500 μL C_6D_6 vorgelegt und mit 21.7 mg (5.72 μmol) einer 3.87 %igen Stammlösung von Di-*t*Bu-peroxid in Benzol versetzt. Bei der Zugabe konnte keine Farbänderung beobachtet werden. Dem ^1H -NMR Spektrum war jedoch zu entnehmen, daß bereits eine Oxidation stattgefunden hat: Neben der Eduktsignale waren auch neue Signale entstanden, welche aufgrund der Linien- und spektralen Breite (+22 ppm - (-25) ppm) einer paramagnetischen Verbindung zugeordnet wurden. Es wurde 18 Std. bei RT stehen gelassen und die Reaktion erneut mittels ^1H -NMR Spektroskopie untersucht: Die Oxidation schien bei RT nur sehr langsam abzulaufen, da noch beträchtliche Mengen der Edukte vorhanden waren. Anschließend wurde auf 75 $^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach ca. sechs Std. konnten keine Eduktsignale mehr im ^1H -NMR Spektrum beobachtet werden, lediglich teils verbreiterte Linien über einen großen ppm Bereich (+22 ppm - (-25) ppm). Während der Reaktion änderte sich die Farbe der Lösung von rot-braun zu orange. Das Lösungsmittel wurde am Hochvakuum entfernt (25 $^\circ\text{C}$, 1 Torr, 30 Min.) und der klebrige Rückstand in ca. 300 μL Hexan aufgenommen. Die orangene Lösung wurde bei RT stehen gelassen. Über Nacht war nur wenig amorphes Pulver ausgefallen. Dieses konnte in der Hitze wieder gelöst werden. Langsames Abkühlen auf RT führte jedoch nicht zur Bildung von Einkristallen. Abkühlen der Lösung auf -27°C führte ebenfalls nicht zur Bildung von Einkristallen.

8.1.38 Reaktion von $[(\text{ArO})_2\text{Yb}]_2$ mit TMPO

33.8 mg (22.8 μmol) $[(\text{ArO})_2\text{Yb}]_2^{[286]}$ wurden in ca. 500 μL C_6D_6 vorgelegt und mit 55.2 mg (11.4 μmol) einer 3.22 %igen Stammlösung von TMPO in Benzol versetzt.

Das ^1H -NMR Spektrum zeigte nach acht Std. bei 75 °C vollständigen Umsatz der Ausgangsverbindung. Während dieser Zeit änderte sich die Farbe der Lösung von rot-braun zu orange. Die spektrale Breite (+25 ppm - (-25) ppm) ließ auf das Vorliegen einer paramagnetischen Verbindung schließen. Anschließend wurde vollständig eingeeengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.) und der Rückstand in ca. 300 μL Hexan aufgenommen. Die orange Lösung wurde bei RT stehen gelassen. Über Nacht sind sehr wenige rote Plättchen entstanden, welche in Farbe und Form der Ausgangsverbindung $[(\text{ArO})_2\text{Yb}]_2$ glichen. Das ^1H -NMR Spektrum dieser Kristalle verifiziert eindeutig das Edukt. Die Ausbeute wurde auf <5 % geschätzt. Das Abkühlen der Mutterlauge auf -27 °C führte weder zur Bildung von Einkristallen, noch zur Bildung eines amorphen Niederschlags.

8.1.39 Reaktion von $[(\text{ArO})_2\text{Yb}]_2$ mit Iod

a) 16.9 mg (11.4 μmol) $[(\text{ArO})_2\text{Yb}]_2^{[286]}$ wurden in ca. 500 μL C_6D_6 vorgelegt und mit 29.8 mg (11.4 μmol) einer 9.74 %igen Stammlösung von Iod in THF versetzt. Die Lösung entfärbte sich schlagartig von rot-braun zu orange. Im ^1H -NMR Spektrum waren verbreiterte Signale über einen relativ großen ppm Bereich (+15 - (-25)) zu erkennen, was auf eine Oxidation schließen ließ. Das gesamte Lösungsmittel wurde am Hochvakuum entfernt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.) und der klebrige Rückstand in ca. 300 μL Hexan aufgenommen. Sofort fiel ein leicht gelbes Pulver aus, welches selbst in heißem Hexan nicht in Lösung zu bringen war. Zugabe von ca. 100 μL Toluol und kurzes Erhitzen zum Rückfluss führte jedoch zum vollständigen Auflösen des Niederschlags. Langsames Abkühlen auf -27 °C resultierte in der Kristallisation von $(\text{ArO})_2\text{YbI}$ in Form von gelben Plättchen. Ausbeute: 14.5 mg, 16.2 μmol , 71 %.

b) 43.1 mg (29.2 μmol) $[(\text{ArO})_2\text{Yb}]_2^{[286]}$ wurden in ca. 500 μL C_6D_6 vorgelegt und mit 3.70 mg (14.6 μmol) Iod versetzt. Es wurde kurz erwärmt und die resultierende orange Lösung für ca. 18 Std. bei RT stehen gelassen. Anschließend wurde vollständig eingeeengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.). Das verbleibende Pulver wurde in ca. 300 μL Hexan aufgenommen und die Lösung bei RT gelagert. Nach 2-3 Tagen kristallisierten viele gelbe Plättchen. Ausbeute: 32.8 mg, 21.6 μmol , 74 %.

8.1.40 Reaktion von $(\text{ArO})_4\text{Yb}_2\text{I}$ mit 4-*t*Bu- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{K}$

30.0 mg (19.8 μmol) $(\text{ArO})_4\text{Yb}_2\text{I}$ wurden zusammen mit 3.69 mg (19.8 μmol) 4-*t*Bu- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{K}^{[315]}$ in ca. 500 μL C_6H_6 vorgelegt und über einen Zeitraum von 90 Min. regelmäßig kräftig geschüttelt. Die Farbe der Reaktionsmischung änderte sich während der Zeit von bräunlich zu rötlich und es bildete sich ein farbloser Niederschlag, möglicherweise KI. Es wurde zentrifugiert und die Lösung am Hochvakuum (25 °C, 1 Torr, 30 Min.) vollständig eingengt. Der ölige Rückstand (sehr dunkel) wurde in ca. 300 μL Hexan aufgenommen, worauf ein Feststoff ausfiel. Dieser war auch in heißem Hexan nicht in Lösung zu bringen. Durch Zugabe von ca. 100 μL Benzol konnte der Feststoff in der Hitze vollständig in Lösung gebracht werden. Langsames Abkühlen auf RT führte nur zum Ausfallen von wenig amorphen Feststoff (farblos). Möglicherweise war die Reaktion noch nicht quantitativ abgelaufen und es handelte sich bei diesem Niederschlag um KI. Erneutes Zentrifugieren und Abkühlen auf +7 °C führte auch nach mehreren Tagen nicht zu einer Kristallisation. In einem weiteren Experiment wurde die Reaktionszeit auf 18 Std. erhöht und der Rückstand versucht aus einem Hexan/Toluol Gemisch (~ 1.3:1) bei -27 °C zu kristallisieren. Erneut kam es selbst nach mehreren Tagen zu keiner Kristallisation.

8.1.41 Reaktion von $(\text{ArO})_4\text{Yb}_2\text{I}$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NK}$

30.0 mg (19.8 μmol) $(\text{ArO})_4\text{Yb}_2\text{I}$ wurden zusammen mit 3.95 mg (19.8 μmol) $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ in ca. 500 μL C_6H_6 vorgelegt und über einen Zeitraum von vier Std. regelmäßig kräftig geschüttelt. Während dieser Zeit färbte sich die Reaktionsmischung von bräunlich zu rötlich und es bildete sich ein farbloser Niederschlag, möglicherweise KI. Es wurde zentrifugiert und die Lösung am Hochvakuum (25 °C, 1 Torr, 30 Min.) vollständig eingengt. Es verblieb ein dunkler, klebriger Rückstand, welcher in ca. 300 μL Hexan aufgenommen wurde. Aus der resultierenden Lösung begann bereits nach wenigen Minuten die Kristallisation von orange-roten Plättchen. Diese waren für eine Röntgenstrukturanalyse allerdings zu klein. Die entstandenen Kristalle waren unlöslich in heißem Hexan. Zugabe von wenig Toluol führt jedoch zum vollständigen Auflösen der Kristalle in der Hitze. Langsames Abkühlen auf RT resultierte in der Bildung von großen, orange-roten Blöcken. Die Kristalle wurden mit ca. 300 μL Hexan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet (25 °C, 1 Torr, 30 Min.). Das ^1H -NMR Spektrum (C_6D_6) dieser Kristalle verifizierte eindeutig die Verbin-

dung $[(\text{ArO})_2\text{Yb}]_2$, welche die Ausgangsverbindung zur Darstellung der gemischt valenten Verbindung $(\text{ArO})_4\text{Yb}_2\text{I}$ darstellt. Ausbeute: 15.0 mg, 9.9 μmol , 50 %.

8.1.42 Reaktion von $(\text{ArO})_4\text{Yb}_2\text{I}$ mit Me_2NLi

26.3 mg (20.7 μmol) einer 4.01 %igen Stammlösung von LiNMe_2 in THF wurden vorgelegt und vollständig eingeeengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.). Anschließend wurden 31.4 mg (20.7 μmol) $(\text{ArO})_4\text{Yb}_2\text{I}$ zugegeben und in ca. 500 μL C_6H_6 aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von ca. 18 Std. gerührt (Vortex). Während dieser Zeit bildete sich sehr viel Niederschlag. Es wurde zentrifugiert und der Rückstand am Hochvakuum getrocknet (25 °C, 1 Torr, 30 Min.). Auswaage: 30.0 mg. Vermutlich war neben LiI auch das gewünschte Produkt unlöslich im verwendeten Lösungsmittel.

8.1.43 Reaktion von $(\text{Salen})_2\text{H}_2$ mit $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$

30.0 mg (47.0 μmol) $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ ^[316] wurden in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$ (200 $\mu\text{L}/100$ μL) vorgelegt und dazu eine Suspension von 25.4 mg (47.0 μmol) $(\text{Salen})_2\text{H}_2$ ^[317] in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$ (200 $\mu\text{L}/100$ μL) gegeben. Es entstand unmittelbar eine tief violette Färbung und es verblieb sehr wenig unlöslicher Feststoff. Das ^1H -NMR Spektrum zeigte lediglich ein scharfes Signal für die Bildung von $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$. Alle weiteren Signale waren stark verbreitert, jedoch im normalen ppm Bereich (0-7). Die Linienverbreiterung wird somit eher auf dynamische Prozesse, als auf eine Oxidation zu einer dreiwertigen Yb-Spezies, zurückgeführt, da diese im ^1H -NMR Spektrum, aufgrund der paramagnetischen Natur von Yb^{3+} , Signale über einen deutlich größeren ppm Bereich ergeben würde.^[318-321] Zudem deutete die intensive Farbe ebenfalls auf das Vorliegen einer divalenten Yb-Verbindung hin. Es wurde ca. vier Std. bei RT stehen gelassen (zwischendurch schütteln) und vom Rückstand abzentrifugiert. Die Lösung wurde vollständig eingeeengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.), wodurch ein klebriger Feststoff resultierte. Dieser wurde in 200 μL Benzol aufgenommen und mit 200 μL Hexan überschichtet. Stehenlassen bei RT führt selbst nach mehreren Tagen zu keiner Kristallisation. Lediglich sehr wenig amorpher Feststoff hat sich gebildet während die Lösung auszuölen schien. Das Experiment wurde unter gleichen Bedingungen wiederholt und eine Kristallisation aus Hexan/THF (300 $\mu\text{L}/200$ μL) versucht. Erneut kam es lediglich zu einem starken Ausölen des Reaktionsansatzes.

8.1.44 In-Situ Reaktion von $(\text{Salen})_2\text{H}_2/\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ mit Iod

a) 30.0 mg (47.0 μmol) $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ ^[316] wurden in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$ (200 $\mu\text{L}/100$ μL) vorgelegt und dazu eine Suspension von 25.4 mg (47.0 μmol) $(\text{Salen})_2\text{H}_2$ ^[317] in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$ (200 $\mu\text{L}/100$ μL) gegeben. Es entstand unmittelbar eine tief violette Lösung. Die Reaktionsmischung wurde nach ca. 30 Min. mit 49.0 mg (23.5 μmol) einer 19.1 %igen Stammlösung von I_2 in $\text{THF}-d_8$ versetzt. Die Lösung färbte sich schlagartig von violett nach orange. Es wurde zentrifugiert (sehr wenig Rückstand), die Mutterlauge am Hochvakuum vollständig eingeeengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.) und der leicht klebrige Rückstand in ca. 300 μL Hexan aufgenommen. Sofort fielen viele gelbe Kristalle in Plättchenform aus. Die Kristalle wurden isoliert und mit H_2O gequenchet. Das ^1H -NMR Spektrum in C_6D_6 zeigte ein Ligand/THF Verhältnis von 1:1, was möglicherweise auf die Bildung von $(\text{Salen})_2\text{Yb}_2\text{I}_2(\text{THF})_2$ zurückzuführen ist. Die Kristallausbeute betrug 39.9 mg (21.9 μmol), was einer Ausbeute von 93 %, bezogen auf eingesetzte Yb-Verbindung entspricht.

b) 30.0 mg (47.0 μmol) $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ ^[316] wurden in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$ (200 $\mu\text{L}/100$ μL) vorgelegt und dazu eine Suspension von 25.4 mg (47.0 μmol) $(\text{Salen})_2\text{H}_2$ ^[317] in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$ (200 $\mu\text{L}/100$ μL) gegeben. Es entstand unmittelbar eine tief violette Lösung. Die Reaktionsmischung wurde nach ca. 30 Min. mit 24.5 mg (11.8 μmol) einer 19.1 %igen Stammlösung von I_2 in $\text{THF}-d_8$ versetzt. Die Lösung färbte sich schlagartig von violett nach orange. Es wurde zentrifugiert (sehr wenig Rückstand), die Mutterlauge am Hochvakuum vollständig eingeeengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.) und der leicht klebrige Rückstand in ca. 300 μL Hexan aufgenommen. Es fiel sofort ein voluminöser, amorpher Feststoff aus, welcher auch in heißem Hexan nicht in Lösung zu bringen war. Es wurden ca. 300 μL THF zugesetzt, so daß sich der Feststoff so eben in der Hitze lösen ließ. Es wurde langsam auf RT abgekühlt und anschließend bei RT stehen gelassen. Nach einem Tag konnten keine Kristallisationskeime beobachtet werden. Folglich wurde die Lösung auf -27 °C abgekühlt. Selbst nach mehreren Tagen kam es zu keiner Kristallisation.

8.1.45 In-Situ Reaktion von $(\text{Salen})_2\text{H}_2/\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ mit $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$

35.4 mg (55.5 μmol) $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ ^[316] wurden in 250 μL $\text{THF}-d_8$ vorgelegt und dazu eine Suspension von 30.0 mg (55.5 μmol) $(\text{Salen})_2\text{H}_2$ ^[317] in 250 μL $\text{THF}-d_8$ gegeben. Es entstand unmittelbar eine tief violette Lösung. Die Reaktions-

mischung wurde nach ca. 30 Min. mit 49.2 mg (13.9 μmol) einer 12.4 %igen Stammlösung von $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2^{[322]}$ in $\text{THF-}d_8$ versetzt. Anschließend wurde für ca. 20 Std. auf 60 °C erhitzt. Es wurde vom Rückstand abzentrifugiert (möglicherweise Sn^0) und die Mutterlauge (tief violett gefärbt) am Hochvakuum vollständig eingeeengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.). Es verblieb ein dunkles Öl, welches in ca. 400 μL Hexan aufgenommen wurde. Die stark ölige Lösung wurde bei RT stehen gelassen. Selbst nach mehreren Tagen kam es zu keiner Kristallisation. Abkühlen der öligen Lösung führte ebenfalls nicht zu einer Kristallisation.

8.1.46 Synthese von $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$

2.06 g (3.22 mmol) $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2^{[316]}$ wurden in 20 mL Hexan vorgelegt und dazu eine Lösung von 1.48 g (3.22 mmol) $\text{BODDI-H}_2^{[323]}$ gegeben. Es resultierte unmittelbar eine grün-braune Lösung. Es wurde insgesamt 2 Std. bei RT gerührt. Während dieser Zeit bildete sich ein Niederschlag. Anschließend wurde vollständig am Hochvakuum eingeeengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.) und der Rückstand dreimal mit jeweils 10 ml Toluol versetzt und wiederum vollständig eingeeengt. Zuletzt wurde einmal mit 7 mL Hexan gewaschen und das Produkt am Hochvakuum getrocknet (25 °C, 1 Torr, 30 Min.). Es verblieb ein braunes Pulver. Ausbeute: 1.70 g, 1.21 mmol, 77 %. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Übersichten einer konzentrierten benzolischen Lösung mit Hexan erhalten werden. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$): δ 0.55 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.83 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.94 (ps-t, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.05 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (d, $J = 6.5$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.29 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.48 (s, 6H, CH_3 -backbone), 1.52 (m, 8H, THF), 1.57 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.64 (s, 6H, CH_3 -backbone), 2.22 (sept, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.91 (sept, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.19 (sept, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.55 (m, 8H, THF), 4.79 (s, 2H, CH-backbone), 4.95 (s, 2H, CH-backbone), 6.80 – 7.15 (m, 12H, Aryl). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$): δ 22.5, 23.1, 23.3, 23.9, 24.7, 24.9, 25.1, 25.5, 25.7, 26.0, 27.4, 27.6, 29.5, 31.5, 69.3, 95.4, 96.6, 123.0, 123.1, 123.2, 123.3, 123.4, 123.6, 124.7, 141.0, 141.4, 141.8, 142.7, 149.6, 149.9, 164.3, 164.6, 174.2.

8.1.47 Reaktion von $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ mit Dicumylperoxid (DCP)

42.0 mg (29.8 μmol) $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ wurden in 400 μL C_6D_6 vorgelegt und dazu 33.9 mg (14.9 μmol) einer 11.9 %igen Stammlösung von DCP in Toluol

gegeben. Es wurde 30 Min. auf 50 °C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde durch ^1H -NMR Spektroskopie verfolgt: Es waren lediglich scharfe Signale für die Ausgangsverbindungen zu erkennen. Eine Oxidation schien bei den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht, oder nur sehr langsam, einzutreten. Daraufhin wurde die Reaktionstemperatur auf 85 °C erhöht. Nach wenigen Min. bildeten sich bereits bei dieser Temperatur wenige lange Nadeln (schwarz-violett). Beim Abkühlen auf RT entstanden sehr viele Nadeln. Die Kristalle wurden isoliert und ein ^1H -NMR Spektrum aufgenommen: Es handelte sich bei der kristallisierten Verbindung um die Ausgangsverbindung $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$. Ausbeute: 33 mg, 23.4 μmol , 79 %.

8.1.48 Reaktion von $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ mit Di-*t*Bu-disulfid

43.7 mg (31.0 μmol) $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ wurden in 500 μL Toluol- d_8 vorgelegt und dazu 27.8 mg (15.5 μmol) einer 9.94 %igen Stammlösung von Di-*t*Bu-disulfid in Toluol- d_8 gegeben. Anschließend wurde für 18 Std. bei 60 °C erhitzt. Dies führte zu einer starken Verbreiterung der ^1H -NMR-Signale, sowie zum Auftreten von Signalen über einen großen ppm Bereich, was auf eine eingetretene Oxidation schließen ließ. Während der Reaktion hat sich sehr wenig amorpher Niederschlag gebildet. Es wurde durch Zentrifugation von diesem getrennt und die dunkel braune Lösung im Hochvakuum auf ca. 150 μL konzentriert. Während dessen bildeten sich bereits nadelförmige Impfkristalle, welche in Form und Farbe dem Edukt $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ ähnelten. Es wurde in der Hitze gelöst und langsam auf RT abgekühlt. Eine Kristallisation blieb allerdings aus. Anschließend wurde die Probe mit ca. 250 μL Hexan überschichtet und auf -27 °C abgekühlt. Selbst nach mehreren Tagen kam es zu keiner Kristallisation.

8.1.49 Reaktion von $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ mit AIBN

42.9 mg (30.5 μmol) $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ wurden zusammen mit 2.50 mg (15.2 μmol) AIBN in ca. 500 μL Toluol vorgelegt und kurz zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde langsam (im Wasserbad) auf RT abgekühlt. Dabei bildeten sich bereits dunkel orangene Plättchen. Abkühlen auf -27 °C führte zur weiteren Kristallisation. Ausbeute: 16.0 mg, 11.8 μmol , 39 %. CN^- -Nachweis:^[303] Zu einer Lösung, die 1 mL 0.1 M *o*-Dinitrobenzol-, 1 mL 0.1 M *p*-Nitrobenzaldehyd- und 0.1 mL 0.02 M Isonitrosobenzoylacetone-Lösung enthielt (alle in Methylcellulose gelöst) wurden 0.1 mL 0.5 M NaOH und ein paar Kristalle der zu untersuchenden Substanz gegeben.

Es entwickelte sich unmittelbar eine violette Färbung, was auf die Anwesenheit von Cyanid schließen ließ.

8.1.50 Reaktion von $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ mit TMPO

35.5 mg (25.2 μmol) $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ wurden in ca. 500 μL C_6D_6 vorgelegt und dazu 122 mg (25.2 μmol) einer 3.22 %igen Stammlösung von TMPO in C_6D_6 gegeben. Die rot-braune Reaktionsmischung wurde über Nacht auf 50 °C erhitzt. Im ^1H -NMR Spektrum konnten neben der Signale einer paramagnetischen Verbindung auch noch intensive Signale für das Edukt $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ beobachtet werden. Daraufhin wurde die Temperatur auf 75 °C erhöht und acht Std. bei dieser Temperatur erhitzt. Das ^1H -NMR Spektrum zeigte daraufhin lediglich Signale einer paramagnetischen Verbindung. Während der Reaktion konnte keine Farbänderung beobachtet werden. Es wurde vollständig eingeeengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.) und der Rückstand in ca. 300 μL Hexan aufgenommen. Die resultierende Lösung wurde bei RT stehen gelassen. Über Nacht haben sich keine Kristallisationskeime gebildet worauf die Lösung auf -27 °C abgekühlt wurde. Selbst nach Tagen kam es zu keiner Kristallisation.

8.1.51 Synthese von $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2\text{I}(\text{THF})$

311 mg (221 μmol) $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ wurden in 3.2 ml Toluol vorgelegt und mit 212 mg (110 μmol) einer 13.2 %igen Stammlösung von I_2 in THF versetzt. Anschließend wurde 24 Std. bei RT stehen gelassen und am Hochvakuum auf ca. 2.5 mL Gesamtvolumen konzentriert. Es wurde mit ca. 2.5 mL Hexan überschichtet und erneut bei RT stehen gelassen. Nach ca. zwei Tagen haben sich große, dunkle Blöcke gebildet. Es wurde von den Kristallen abdekantiert und am Hochvakuum (25 °C, 1 Torr, 30 Min.) getrocknet. Das Abkühlen der Mutterlauge auf -27 °C führte zu keiner weiteren Kristallisation. Ausbeute: 75 mg, 51.3 μmol , 23 %.

8.1.52 Reaktion von $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2\text{I}(\text{THF})$ mit $\text{o-Me}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{K}$ (DMATK)

25.0 mg (17.1 μmol) $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2\text{I}(\text{THF})$ wurden in ca. 500 μL THF vorgelegt und dazu 43.2 mg (17.1 μmol) einer 9.72 %igen Stammlösung aus DMATK (DMATK = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{K}$)^[8] in THF gegeben. Die Reaktionsmischung wurde ca. 18 Std. bei RT stehen gelassen. Während dieser Zeit bildete sich ein Niederschlag, möglicherweise KI. Anschließend wurde am Hochvakuum vollständig eingeeengt (25 °C, 1 Torr,

30 Min.). Das resultierende Öl wurde in ca. 200 μL Hexan aufgenommen, worauf es zu einem starken Ölen der Verbindung kam. Zugabe von ca. 100 μL THF ergab eine vollständige Lösung. Diese wurde auf $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, worauf sich nach zwei Tagen wenige dünne, brüchige Nadeln bildeten. Diese waren für eine Röntgenstrukturanalyse allerdings nicht geeignet. Das Experiment wurde folglich unter selbigen Reaktionsbedingungen wiederholt und eine Kristallisation aus einem Toluol/Hexan Gemisch versucht. Bei RT haben sich über Nacht sehr viele orangene Nadeln gebildet. Diese waren jedoch besenartig verwachsen und sehr dünn, und somit ebenfalls nicht für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet. Es wurde von den Kristallen abdekantiert und zweimal mit je 300 μL Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen am Hochvakuum ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 Torr, 30 Min.) wurde die Probe mit wenig H_2O gequench und ein ^1H -NMR Spektrum in C_6D_6 aufgenommen. Dieses war allerdings, aufgrund einer Vielzahl von Signalen und Überlagerungen dieser, nicht zu interpretieren. Es konnte auch nicht festgestellt werden, ob der DMAT-Rest in den Kristallen enthalten war oder nicht.

8.1.53 Reaktion von $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2\text{I}(\text{THF})$ mit $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$

25.0 mg (17.1 μmol) $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2\text{I}(\text{THF})$ wurden in ca. 500 μL THF vorgelegt und dazu 26.9 mg (17.1 μmol) einer 12.7 %igen Stammlösung aus $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF gegeben. Die Reaktionsmischung wurde ca. 18 Std. bei RT stehen gelassen. Während dieser Zeit bildete sich ein Niederschlag, möglicherweise KI. Anschließend wurde am Hochvakuum vollständig eingeeengt ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 Torr, 30 Min.). Das resultierende Öl wurde in ca. 200 μL Hexan aufgenommen, worauf es zu einem starken Ölen der Verbindung kam. Zugabe von ca. 100 μL THF ergab eine vollständige Lösung. Bereits nach wenigen Minuten bildeten sich Kristalle an der Gefäßwand, welche allerdings stark verwachsen waren. Es wurde in der Hitze gelöst und langsam auf RT abgekühlt. Es kam jedoch erneut zu einer sehr schnellen Kristallisation, was eine schlechte Kristallqualität zur Folge hatte. Um den Kristallisationsprozess zu verlangsamen wurden noch ca. 100 μL THF hinzugegeben. Es wurde in der Hitze gelöst und langsam auf RT abgekühlt. Allerdings blieb daraufhin eine Kristallisation gänzlich aus. Anschließend wurde die Probe auf $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, jedoch kam es selbst nach mehreren Tagen zu keiner Kristallisation.

8.1.54 Reaktion von $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ mit $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$

35.5 mg (25.2 μmol) $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ wurden in ca. 500 μL THF vorgelegt und dazu 44.0 mg (12.6 μmol) einer 12.2 %igen Stammlösung aus $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ^[322] in THF gegeben. Die Reaktionsmischung wurde ca. 20 Std. bei 60 °C erhitzt. Während dieser Zeit bildete sich wenig grauer Niederschlag, möglicherweise Sn^0 . Anschließend wurde zentrifugiert, vom Rückstand getrennt und die Mutterlauge am Hochvakuum vollständig eingeeengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.). Das resultierende Öl wurde in ca. 300 μL Hexan aufgenommen, worauf sich viele dünne Nadeln (orange) bildeten. Es wurde abdekantiert, einmal mit wenig Hexan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet (25 °C, 1 Torr, 30 Min.). Das ^1H -NMR Spektrum der Kristalle in C_6D_6 verifizierte eindeutig die Ausgangsverbindung $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$. Ausbeute: 16.0 mg, 11.4 μmol , 45 %.

8.1.55 Reaktion von $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ mit $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$

30.0 mg (21.3 μmol) $(\text{BODDI})_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$ wurden in ca. 500 μL THF vorgelegt und dazu 25.2 mg (10.7 μmol) einer 8.77 %igen Stammlösung aus $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ ^[324] in THF gegeben. Die Reaktionsmischung wurde ca. 20 Std. bei 60 °C erhitzt. Während dieser Zeit bildete sich wenig grauer Niederschlag, möglicherweise Sn^0 . Anschließend wurde zentrifugiert, vom Rückstand getrennt und die Mutterlauge am Hochvakuum vollständig eingeeengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.). Der resultierende klebrige Feststoff wurde in ca. 300 μL Hexan aufgenommen, worauf viel amorpher Feststoff ausfiel. Es wurde erneut zentrifugiert, der Rückstand zweimal mit Hexan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet (25 °C, 1 Torr, 30 Min.). Das ^1H -NMR Spektrum (C_6D_6) deutete eindeutig auf das Vorliegen einer paramagnetischen Verbindung hin. Das Experiment wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen wiederholt und versucht, den amorphen Feststoff aus verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittel-Mischungen zu kristallisieren. Jegliche Versuche blieben allerdings erfolglos.

8.1.56 Synthese von $(\text{BODDI}^*)_2\text{Yb}_2(\text{THF})_2$

1.00 g (1.57 mmol) $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ ^[316] und 1.27 g (3.13 mmol) $\text{BODDI}^*\text{-H}_2$ ^[323] wurden zusammen in 25 mL Benzol vorgelegt und für 18 Std. bei 60 °C erhitzt. Anschließend wurde auf RT abgekühlt und das gesamte Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.). Zweimaliges Waschen des Rückstands mit

jeweils 7 mL Hexan und anschließendem Trocknen am Hochvakuum (25 °C, 1 Torr, 30 Min.) ergab das Produkt (BODDI*)₂Yb₂(THF)₂ als braunes Pulver. Ausbeute: 751 mg, 0.58 mmol, 74 % (bezogen auf eingesetzte Yb-Verbindung).

8.1.57 Reaktion von (BODDI*)₂Yb₂(THF)₂ mit AIBN

44.4 mg (34.3 μmol) (BODDI*)₂Yb₂(THF)₂ wurden zusammen mit 2.80 g (17.2 μmol) AIBN in ca. 500 μL Toluol vorgelegt und kurz zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde langsam auf RT abgekühlt und stehen gelassen. Über Nacht entstanden große hexagonale Kristalle (braun-schwarz). Ausbeute: 33.6 mg, 21.6 μmol, 63 %.

8.1.58 Reaktion von (BODDI*)₂Yb₂(THF)₂ mit Iod

32.0 mg (24.7 μmol) (BODDI*)₂Yb₂(THF)₂ wurden in 500 μL Benzol vorgelegt und mit 31.5 mg (12.4 μmol) einer 10.0 %igen Stammlösung von I₂ in THF versetzt. Es wurde kurz zum Rückfluß erhitzt und die rot-braune Lösung bei RT stehen gelassen. Nach ca. 60 Min. wurde die Lösung im Hochvakuum auf ca. 300 μL konzentriert und mit ca. 250 μL Hexan überschichtet. Nach ein paar Tagen bildeten sich rot-orange Kristalle (quaderförmig). Für eine Röntgenstrukturanalyse waren diese jedoch zu klein. Versuche größere Kristalle zu züchten blieben erfolglos. Das Quenchen der Kristalle, zum Untersuchen des Ligand/THF Verhältnisses mittels ¹H-NMR Spektroskopie, war ebenfalls nicht aufschlußreich, da eine Vielzahl von Signalen und Signalüberlagerungen vorhanden waren, welche nicht interpretiert werden konnten.

8.1.59 Reaktion von "(BODDI*)₂Yb₂I(THF)" mit KN(SiMe₃)₂

36.0 mg (26.6 μmol) (BODDI*)₂Yb₂I(THF) wurden in 400 μL THF vorgelegt und dazu 41.8 mg (26.6 μmol) einer 12.7 %igen Stammlösung von KN(SiMe₃)₂ in THF gegeben. Es wurde ca. 18 Std. bei RT stehen gelassen. Während dieser Zeit bildete sich wenig Niederschlag, möglicherweise KI. Es wurde zentrifugiert und die Mutterlauge am Hochvakuum vollständig eingeeengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.). Es verblieb ein dunkles Öl. Zugabe von ca. 500 μL Hexan führte zum Ausfallen von viel amorphem Feststoff. Es wurde erneut zentrifugiert, der Rückstand zweimal mit je 400 μL Hexan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet (25 °C, 1 Torr, 30 Min.). Ausbeute: 20 mg (geschätzt). Kristallisationsversuche aus verschiedenen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittel-Mischungen blieben erfolglos.

8.1.60 Reaktion von "(BODDI*)₂Yb₂I(THF)" mit o-Me₂N-C₆H₄CH(SiMe₃)K (DMATK)

36.0 mg (26.6 μmol) (BODDI*)₂Yb₂I(THF) wurden in 400 μL THF vorgelegt und dazu 67.2 mg (26.6 μmol) einer 9.72 %igen Stammlösung von DMATK (DMATK = o-Me₂N-C₆H₄CH(SiMe₃)K)^[8] in THF gegeben. Es wurde ca. 18 Std. bei RT stehen gelassen. Während dieser Zeit bildete sich wenig Niederschlag, möglicherweise KI. Es wurde zentrifugiert und die Mutterlauge am Hochvakuum vollständig eingeeengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.). Es verblieb ein dunkles Öl. Zugabe von ca. 300 μL Hexan führte zum Ausfallen von viel amorphem Feststoff. Es wurde zentrifugiert und versucht, den verbleibenden Feststoff aus verschiedenen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittel-Mischungen zu kristallisieren. Lediglich aus heißem Toluol konnten sehr wenige hexagonale Kristalle (braun-schwarz) erhalten werden. Diese waren in Form und Farbe allerdings identisch mit denen der Verbindung (BODDI*)₃Yb₂. Die Kristalle wurden mit H₂O gequenchet und ein ¹H-NMR Spektrum aufgenommen: Es waren lediglich Signale für den BODDI*-H₂ Liganden vorhanden, was darauf hindeutete, daß es sich bei den Kristallen tatsächlich um (BODDI*)₃Yb₂ handelte. Weitere Produkte konnten nicht isoliert bzw. charakterisiert werden.

8.1.61 Reaktion von (BODDI*)₂Yb₂(THF)₂ mit Sn[N(SiMe₃)₂]₂

35.0 mg (27.0 μmol) (BODDI*)₂Yb₂(THF)₂ wurden in ca. 500 μL THF vorgelegt und dazu 48.6 mg (13.5 μmol) einer 12.2 %igen Stammlösung aus Sn[N(SiMe₃)₂]₂^[322] in THF gegeben. Die Reaktionsmischung wurde ca. 20 Std. bei 60 °C erhitzt. Während dieser Zeit bildete sich wenig grauer Niederschlag, möglicherweise Sn⁰. Anschließend wurde zentrifugiert, vom Rückstand getrennt und die Mutterlauge am Hochvakuum vollständig eingeeengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.). Das resultierende Öl wurde in ca. 300 μL Hexan aufgenommen, worauf sich unmittelbar viele Nadeln (orange) bildeten. Die Kristallstrukturanalyse zeigte, daß es sich bei dem entstandenen Produkt um die Verbindung (BODDI*)₃Yb₂ handelte. Ausbeute: 27.3 mg, 17.6 μmol, 65 %. Aus der Mutterlauge konnten keine weiteren Produkte isoliert bzw. charakterisiert werden.

8.1.62 Reaktion von (BODDI*)₂Yb₂(THF)₂ mit SnN(Me₂)₂

29.9 mg (23.1 μmol) (BODDI*)₂Yb₂(THF)₂ wurden in ca. 500 μL THF vorgelegt und dazu 27.4 mg (11.6 μmol) einer 8.77 %igen Stammlösung aus SnN(SiMe₂)₂^[324] in THF gegeben. Die Reaktionsmischung wurde ca. 20 Std. bei 60 °C erhitzt.

Während dieser Zeit bildete sich wenig grauer Niederschlag, möglicherweise Sn^0 . Anschließend wurde zentrifugiert, vom Rückstand getrennt und die Mutterlauge am Hochvakuum vollständig eingeeengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.). Der resultierende klebrige Feststoff wurde in ca. 350 μL Hexan aufgenommen, wobei sehr wenig amorpher Feststoff ausfiel. Es wurde zentrifugiert und die Mutterlauge auf -27 °C abgekühlt. Selbst nach mehreren Tagen kam es zu keiner Kristallisation.

8.1.63 Reaktion von BODDI*-H₂ mit Yb[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂/ Yb[N(SiMe₃)₂]₃

29.8 mg (73.7 μmol) BODDI*-H₂^[323] wurden zusammen mit 23.5 mg (36.8 μmol) Yb[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂^[316] in 500 μL C₆D₆ vorgelegt. Bereits nach fünf Min. bei RT sah man im ¹H-NMR Spektrum einen vollständigen Umsatz der Edukte. Anschließend wurden 24.1 mg (36.8 μmol) Yb[N(SiMe₃)₂]₃^[325] zugegeben, kurz erhitzt (60 °C) und ca. 18 Std. bei RT stehen gelassen. Während dieser Zeit bildeten sich braunschwarze Kristalle, welche in Farbe und Form der Verbindung (BODDI*)₃Yb₂ glichen. Die Kristalle wurden isoliert und mit H₂O gequenchet. Das ¹H-NMR Spektrum in C₆D₆ zeigte lediglich Signale für den BODDI*-H₂ Liganden, was darauf deutet, daß es sich bei den Kristallen um (BODDI*)₃Yb₂ handelte. Ausbeute: 10.3 mg, 6.63 μmol , 9 % (bezogen auf eingesetztes BODDI*-H₂). Aus der Mutterlauge konnten keine weiteren Produkte isoliert bzw. charakterisiert werden.

8.1.64 Reaktion von BODDI*-H₂ mit Ca[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂/ Yb[N(SiMe₃)₂]₃

53.2 mg (132 μmol) BODDI*-H₂^[323] wurden zusammen mit 33.2 mg (66.0 μmol) Ca[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂^[12] in 500 μL C₆D₆ vorgelegt. Bereits nach fünf Min. bei RT sah man im ¹H-NMR Spektrum einen vollständigen Umsatz der Edukte. Anschließend wurden 43.2 mg (66.0 μmol) Yb[N(SiMe₃)₂]₃^[325] zugegeben, kurz erhitzt (60 °C) und ca. 18 Std. bei RT stehen gelassen. Eine Kristallisation blieb jedoch aus. Daraufhin wurde die Lösung vollständig am Hochvakuum eingeeengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.) und der klebrige Rückstand in ca. 250 μL Hexan aufgenommen. Dabei bildete sich sehr wenig amorpher Feststoff. Es wurde durch Zentrifugation von diesem getrennt und die Mutterlauge bei RT stehen gelassen. Nach ca. 24 Std. sind viele gelbe Kristalle entstanden. Diese waren für eine Röntgenstrukturanalyse jedoch zu klein. Daraufhin wurden die Kristalle isoliert, einmal mit ca. 250 μL Hexan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet (25 °C, 1 Torr, 30 Min.). Das ¹H-NMR Spektrum in C₆D₆

verifizierte eindeutig die Verbindung $(\text{BODDI}^*)_2\text{Ca}_2(\text{THF})_2$. Ausbeute: 34.0 mg, 33.0 μmol , 50 % (bezogen auf eingesetztes $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$).

8.1.65 Reaktion von $\text{BODDI}^*\text{-H}_2$ mit $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2/\text{DMA}_3\text{Yb}$

29.8 mg (73.7 μmol) $\text{BODDI}^*\text{-H}_2$ ^[323] wurden zusammen mit 23.5 mg (36.8 μmol) $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ ^[316] in 500 μL C_6D_6 vorgelegt. Bereits nach fünf Min. bei RT sah man im ^1H -NMR Spektrum einen vollständigen Umsatz der Edukte. Anschließend wurden 21.2 mg (36.8 μmol) DMA_3Yb ($\text{DMA} = o\text{-NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$) zugegeben, kurz erhitzt (60 °C) und ca. 18 Std. bei RT stehen gelassen. Während dieser Zeit fiel sehr wenig amorpher Feststoff aus. Es wurde durch Zentrifugation von diesem getrennt und die Lösung am Hochvakuum vollständig eingengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.). Das resultierende Öl wurde in ca. 250 μL Hexan aufgenommen. Unmittelbar nach der Zugabe konnten erste Mikrokristalle (sehr dunkel, fast schwarz) beobachtet werden. Es wurde bei RT stehen gelassen. Nach einem Tag haben sich deutlich mehr Kristalle gebildet, die gesamt Kristallausbeute ist jedoch immernoch sehr gering (geschätzt: <10 mg). Folglich wurde auf -27 °C abgekühlt. Selbst nach mehreren Tagen kristallisierte nicht mehr aus. Die Kristalle waren zu klein für eine Röntgenstrukturanalyse. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert, einmal mit ca. 150 μL Hexan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet (25 °C, 1 Torr, 30 Min.). Daraufhin wurden die Kristalle mit H_2O gequenchet und anschließend mittels ^1H -NMR Spektroskopie (C_6D_6) untersucht. Dies war jedoch nicht aufschlußreich, da eine Vielzahl von Signalen und Signalüberlagerungen beobachtet wurde, was eine Interpretation unmöglich machte. Es konnte nicht eindeutig beurteilt werden, ob der DMA-Ligand in der kristallinen Verbindung enthalten war oder nicht.

8.1.66 Reaktion von $\text{BODDI}^*\text{-H}_2$ mit $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3/\text{DMAT}_2\text{Yb} \cdot (\text{THF})_2$

24.7 mg (61.1 μmol) $\text{BODDI}^*\text{-H}_2$ ^[323] wurden zusammen mit 20.0 mg (30.6 μmol) $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ^[325] in 500 μL C_6D_6 vorgelegt und über Nacht bei RT stehen gelassen. Anschließend wurden 22.3 mg (30.6 μmol) $\text{DMAT}_2\text{Yb} \cdot (\text{THF})_2$ ($\text{DMAT} = o\text{-NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$)^[26] zugegeben und eine Std. bei RT stehen gelassen. Danach wurde die Reaktionslösung vollständig am Hochvakuum eingengt (25 °C, 1 Torr, 30 Min.), worauf ein klebriges Öl zurückblieb. Zugabe von ca. 300 μL Hexan führte zum Ausfallen von sehr wenig amorphem Pulver. Es wurde zentrifugiert und vom Rückstand

getrennt. Die klare Lösung (dunkel braun gefärbt) wurde auf $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Selbst nach mehreren Tagen kam es zu keiner Kristallisation.

8.1.67 Reaktion von $p\text{-Cp}'\text{H}_2$ mit $\text{DMAT}_2\text{Yb}(\text{THF})_2$

45.8 mg (62.8 μmol) $\text{DMAT}_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ ($\text{DMAT} = o\text{-NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$)^[26] wurden zusammen mit 20.0 mg (62.8 μmol) $p\text{-Cp}'\text{H}_2$ ^[326] in ca. 500 μL C_6D_6 vorgelegt und auf $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Das ^1H -NMR Spektrum zeigte nach ca. 2 Std. eine vollständige Umsetzung der beiden Edukte. Es wurde am Hochvakuum vollständig eingeeengt ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 Torr, 30 Min.), wobei ein öliges Rückstand verblieb. Es wurde versucht, aus verschiedensten Lösungsmitteln und Lösungsmittel-Mischungen zu kristallisieren, dies jedoch ohne Erfolg.

8.1.68 Synthese von $p\text{-Cp}'(\text{YDMA}_2)_2$

1.50 g (3.05 mmol) DMA_3Y ($\text{DMA} = o\text{-NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$)^[239] wurden zusammen mit 486 mg (1.53 mmol) $p\text{-Cp}'\text{H}_2$ ^[305] in Benzol/THF (6 mL/1.5 mL) vorgelegt und auf $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Es wurde vollständig am Hochvakuum eingeeengt ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 Torr, 30 Min.) und der klebrige Rückstand dreimal mit je 15 mL Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen am Hochvakuum ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 Torr, 30 Min.) verblieb ein beiges Pulver. Ausbeute: 1.04 g, 970 μmol , 64 %. ^1H -NMR (500 MHz, Toluol- d_8 , $80\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ 1.48 (s, 8H, CH_2), 1.87 (b, 12H, CH_3), 1.98 (b, 12H, CH_3), 2.26 (s, 24H, NMe_2), 6.65 (t, $J = 8.0\text{ Hz}$, 4H, Aryl), 6.73 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 4H, Aryl), 6.91 (t, $J = 8.0\text{ Hz}$, 4H, Aryl), 7.00 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 4H, Aryl), 7.55 (s, 4H, Aryl).

8.1.69 Reaktion von $p\text{-Cp}'(\text{YDMA}_2)_2$ mit Cs^0

a) 92.0 mg (85.6 μmol) $p\text{-Cp}'(\text{YDMA}_2)_2$ wurden in ca. 600 μL THF vorgelegt und dazu 13.1 mg (98.5 μmol) Cs Metall gegeben (1.1 Äquivalente). Es wurde für ca. 18 Std. bei RT stehen gelassen. Während dieser Zeit färbte sich die Reaktionsmischung von hell-gelb zu tief braun. Weiterhin hatte sich ein amorpher Niederschlag gebildet, möglicherweise DMACs, während das gesamte Cs Metall umgesetzt wurde. Es wurde zentrifugiert, vom Rückstand abgetrennt und die Mutterlauge am Hochvakuum konzentriert. Nach kurzer Zeit bildeten sich bereits bei Raumtemperatur viele farblose Nadeln. Die Kristalle wurden isoliert und ein ^1H -NMR Spektrum (C_6D_6) aufgenommen. Die diamagnetische Probe entsprach eindeutig der Ausgangsverbindung $p\text{-Cp}'(\text{YDMA}_2)_2$.

Cp'(YDMA₂)₂. Ausbeute: 39.6 mg, 38.5 μmol, 45 % (maximal mögliche Ausbeute: 50 %).

b) 92.0 mg (85.6 μmol) *p*-Cp'(YDMA₂)₂ wurden in ca. 600 μL Benzol vorgelegt und dazu 13.1 mg (98.5 μmol) Cs Metall gegeben (1.1 Äquivalente). Es wurde für ca. 18 Std. bei RT stehen gelassen. Während dieser Zeit färbte sich die Reaktionsmischung von hell-gelb zu tief braun. Weiterhin hatte sich ein amorpher Niederschlag gebildet, möglicherweise DMACs, während das gesamte Cs Metall umgesetzt wurde. Es wurde zentrifugiert und vom Niederschlag getrennt. Nach dem Konzentrieren der Mutterlauge auf ca. 400 μL (Probe wird sehr viskos) im Hochvakuum wurde auf +7 °C abgekühlt. Eine Kristallisation blieb allerdings aus. Das Übersichten der benzolischen Lösung mit ca. 300 μL Hexan war ebenfalls erfolglos.

c) 92.0 mg (85.6 μmol) *p*-Cp'(YDMA₂)₂ wurden in ca. 600 μL Toluol vorgelegt und dazu 13.1 mg (98.5 μmol) Cs Metall gegeben (1.1 Äquivalente). Es wurde für ca. 18 Std. bei RT stehen gelassen. Während dieser Zeit färbte sich die Reaktionsmischung von hell-gelb zu tief braun. Weiterhin hatte sich ein amorpher Niederschlag gebildet, möglicherweise DMACs, während das gesamte Cs Metall umgesetzt wurde. Es wurde zentrifugiert und vom Niederschlag getrennt. Nach dem Konzentrieren der Mutterlauge auf ca. 400 μL (Probe wird sehr viskos) im Hochvakuum wurde auf -27 °C abgekühlt. Eine Kristallisation blieb allerdings aus. Das Übersichten der toluolischen Lösung mit ca. 300 μL Hexan war ebenfalls erfolglos.

9 Kristallstrukturdaten

Kapitel 3	(DIPP-nacnac)CaOH·THF (aus Hexan)
Formel	C ₆₆ H ₁₀₀ Ca ₂ N ₄ O ₄
Molekulargewicht [g/mol]	1093.66
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a, b, c [Å]	48.190(5), 12.5951(13), 22.291(2)
α, β, γ [°]	90, 102.850(6), 90
V [Å ³]	13191(2)
Z	8
ρ_{calc} [g/cm ⁻³]	1.1002(2)
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	0.219
Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.40 x 0.50
Temperatur [°C]	-90
$\theta_{min-max}$ [°]	0.9, 29.8
hkl-Bereich	-66:66; -17:17; -29:30
Reflexe (Total)	135534
Reflexe (Unabhängig)	18675
R_{int}	0.056
Reflexe _{obs} ($I > 2 \sigma(I)$)	12469
R1	0.052
wR2	0.152
GOF	1.04
$\Delta\rho_{fin}$ (min/max) [e·Å ⁻³]	-0.47, 0.60

Kapitel 3	(DIPP-nacnac)CaOH·THF (aus Toluol)
Formel	C ₆₆ H ₁₀₀ Ca ₂ N ₄ O ₄ ·(C ₇ H ₈)
Molekulargewicht [g/mol]	1185.79
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a, b, c [Å]	12.6659(9), 12.7083(9), 13.2977(10)
α, β, γ [°]	98.423(6), 113.730(5), 110.982(6)
V [Å ³]	1720.6(3)
Z	1
ρ_{calc} [g/cm ⁻³]	1.144
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	0.215
Kristallgröße [mm]	0.3 x 0.3 x 0.4
Temperatur [°C]	-140
$\theta_{min-max}$ [°]	1.8, 24.0
hkl-Bereich	-14:14; -13:14; -15:15
Reflexe (Total)	23691
Reflexe (Unabhängig)	5409
R_{int}	0.112
Reflexe _{obs} ($I > 2 \sigma(I)$)	3120
R1	0.0561
wR2	0.0890
GOF	0.94
$\Delta\rho_{fin}$ (min/max) [e·Å ⁻³]	-0.30, 0.53

Kapitel 3	[(DIPP-nacnac)CaOH·(Ph ₂ CO)] ₂
Formel	C ₈₄ H ₁₀₄ Ca ₂ N ₄ O ₄ ·(C ₆ H ₆)
Molekulargewicht [g/mol]	1391.98
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
a, b, c [Å]	12.7720(3), 13.1364(3), 14.9127(4)
α , β , γ [°]	94.776(1), 111.066(1), 116.428(1)
V [Å ³]	2000.27(9)
Z	1
ρ_{calc} [g/cm ⁻³]	1.156
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	0.195
Kristallgröße [mm]	0.3 x 0.4 x 0.5
Temperatur [°C]	−90
$\theta_{min-max}$ [°]	1.9, 37.3
hkl-Bereich	−21:19; −21:20; −25:25
Reflexe (Total)	120357
Reflexe (Unabhängig)	19058
R_{int}	0.029
Reflexe _{obs} ($I > 2 \sigma(I)$)	15378
$R1$	0.041
$wR2$	0.118
GOF	1.04
$\Delta\rho_{fin}$ (min/max) [e·Å ⁻³]	−0.22, 0.51
Kapitel 4	(DIPP-nacnac)YbH·(THF)
Formel	C ₆₆ H ₁₀₀ N ₄ O ₂ Yb ₂
Molekulargewicht [g/mol]	1327.58
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a, b, c [Å]	13.2493(5), 14.5646(5), 18.9955(7)
α , β , γ [°]	90, 93.654(2), 90
V [Å ³]	3658.1(2)
Z	2
ρ_{calc} [g/cm ⁻³]	1.205
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	2.579
Kristallgröße [mm]	0.3 x 0.3 x 0.5
Temperatur [°C]	−90
$\theta_{min-max}$ [°]	1.8, 28.6
hkl-Bereich	−17:17; −19:19; −25:25
Reflexe (Total)	112191
Reflexe (Unabhängig)	9354
R_{int}	0.068
Reflexe _{obs} ($I > 2 \sigma(I)$)	7743
$R1$	0.0282
$wR2$	0.0705
GOF	1.08
$\Delta\rho_{fin}$ (min/max) [e·Å ⁻³]	−0.73, 0.66

Kapitel 4	(DIPP-nacnac)YbOH·(THF)
Formel	C ₆₆ H ₁₀₀ N ₄ O ₄ Yb ₂ ·(C ₇ H ₈)
Molekulargewicht [g/mol]	1451.71
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
a, b, c [Å]	12.6955(15), 12.7651(15), 13.3877(14)
α, β, γ [°]	97.950(7), 114.063(7), 111.239(7)
V [Å ³]	1739.1(4)
Z	1
ρ_{calc} [g/cm ⁻³]	1.386
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	2.721
Kristallgröße [mm]	0.3 x 0.3 x 0.3
Temperatur [°C]	–90
$\theta_{min-max}$ [°]	1.9, 26.5
hkl-Bereich	–15:14; –15:15; 0:16
Reflexe (Total)	8802
Reflexe (Unabhängig)	8802
R_{int}	0.056
Reflexe _{obs} (I > 2 σ (I))	8116
<i>R</i> 1	0.0475
<i>wR</i> 2	0.1455
GOF	1.11
$\Delta\rho_{fin}$ (min/max) [e·Å ⁻³]	–1.74, 1.74
Kapitel 5	DMA ₃ Yb
Formel	C ₂₇ H ₃₆ N ₃ Yb
Molekulargewicht [g/mol]	575.63
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a, b, c [Å]	16.8969(5), 9.4642(3), 16.6694(5)
α, β, γ [°]	90, 111.297(2), 90
V [Å ³]	2483.66(14)
Z	4
ρ_{calc} [g/cm ⁻³]	1.539
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	3.783
Kristallgröße [mm]	0.2 x 0.2 x 0.2
Temperatur [°C]	–70
$\theta_{min-max}$ [°]	1.3, 27.6
hkl-Bereich	–21:22; –12:11; –21:21
Reflexe (Total)	48573
Reflexe (Unabhängig)	5761
R_{int}	0.052
Reflexe _{obs} (I > 2 σ (I))	5092
<i>R</i> 1	0.0224
<i>wR</i> 2	0.0560
GOF	1.11
$\Delta\rho_{fin}$ (min/max) [e·Å ⁻³]	–1.17, 0.50

Kapitel 5	DMA ₃ Sm
Formel	C ₂₇ H ₃₆ N ₃ Sm
Molekulargewicht [g/mol]	552.95
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a, b, c [Å]	16.8989(8), 9.4648(7), 16.6603(10)
α, β, γ [°]	90, 110.911(3), 90
V [Å ³]	2489.2(3)
Z	4
ρ_{calc} [g/cm ⁻³]	1.475
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	2.377
Kristallgröße [mm]	0.14 x 0.2 x 0.2
Temperatur [°C]	−100
$\theta_{min-max}$ [°]	2.6, 27.5
hkl-Bereich	−21:20; −12:12; −21:21
Reflexe (Total)	25069
Reflexe (Unabhängig)	5690
<i>R</i> _{int}	0.042
Reflexe _{obs} (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	2922
<i>R</i> 1	0.0301
<i>wR</i> 2	0.0465
GOF	0.66
$\Delta\rho_{fin}$ (min/max) [e·Å ⁻³]	−1.92, 0.95

Kapitel 5	DMA ₃ Nd
Formel	C ₂₇ H ₃₆ N ₃ Nd
Molekulargewicht [g/mol]	546.83
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a, b, c [Å]	16.9666(8), 9.4546(5), 16.6784(10)
α, β, γ [°]	90, 110.685(3), 90
V [Å ³]	2503.0(2)
Z	4
ρ_{calc} [g/cm ⁻³]	1.451
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	2.092
Kristallgröße [mm]	0.10 x 0.14 x 0.18
Temperatur [°C]	−100
$\theta_{min-max}$ [°]	2.6, 27.5
hkl-Bereich	−22:20; −12:12; −21:21
Reflexe (Total)	27182
Reflexe (Unabhängig)	5713
<i>R</i> _{int}	0.035
Reflexe _{obs} (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	3559
<i>R</i> 1	0.0291
<i>wR</i> 2	0.0457
GOF	0.80
$\Delta\rho_{fin}$ (min/max) [e·Å ⁻³]	−1.68, 0.87

Kapitel 5	DMA ₃ Dy
Formel	C ₂₇ H ₃₆ N ₃ Dy
Molekulargewicht [g/mol]	565.09
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a, b, c [Å]	16.8456(6), 9.4500(3), 16.6181(5)
α, β, γ [°]	90, 111.1226(17), 90
V [Å ³]	2467.71(14)
Z	4
ρ_{calc} [g/cm ⁻³]	1.521
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	3.046
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.20 x 0.30
Temperatur [°C]	−100
$\theta_{min-max}$ [°]	3.3, 27.5
hkl-Bereich	−21:20; −12:12; −21:21
Reflexe (Total)	40257
Reflexe (Unabhängig)	5645
R_{int}	0.030
Reflexe _{obs} ($I > 2 \sigma(I)$)	4613
$R1$	0.0218
$wR2$	0.0464
GOF	1.00
$\Delta\rho_{fin}$ (min/max) [e·Å ⁻³]	−0.87, 1.76

Kapitel 5	DMA ₃ Ho
Formel	C ₂₇ H ₃₆ N ₃ Ho
Molekulargewicht [g/mol]	567.52
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a, b, c [Å]	16.8083(6), 9.4614(3), 16.6151(4)
α, β, γ [°]	90, 111.2173(17), 90
V [Å ³]	2563.19(13)
Z	4
ρ_{calc} [g/cm ⁻³]	1.530
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	3.230
Kristallgröße [mm]	0.18 x 0.18 x 0.20
Temperatur [°C]	−100
$\theta_{min-max}$ [°]	3.3, 27.5
hkl-Bereich	−21:20; −12:0; 0:21
Reflexe (Total)	5637
Reflexe (Unabhängig)	5637
R_{int}	0.038
Reflexe _{obs} ($I > 2 \sigma(I)$)	4489
$R1$	0.0241
$wR2$	0.0524
GOF	1.00
$\Delta\rho_{fin}$ (min/max) [e·Å ⁻³]	−0.98, 1.63

Kapitel 5	[Cp ^{BiG} Y(DMA) ₂]
Formel	C ₇₃ H ₈₉ N ₂ Y
Molekulargewicht [g/mol]	1083.38
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
a, b, c [Å]	11.0430(8), 14.2816(11), 21.4939(19)
α, β, γ [°]	97.920(6), 102.033(5), 109.887(5)
V [Å ³]	3036.3(4)
Z	2
ρ_{calc} [g/cm ⁻³]	1.185
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	1.003
Kristallgröße [mm]	0.05 x 0.05 x 0.10
Temperatur [°C]	-100
$\theta_{min-max}$ [°]	1.0, 22.5
hkl-Bereich	-11:11; -15:15; -23:23
Reflexe (Total)	42950
Reflexe (Unabhängig)	7932
R_{int}	0.136
Reflexe _{obs} (I > 2 σ (I))	5350
$R1$	0.0771
$wR2$	0.2087
GOF	1.22
$\Delta\rho_{fin}$ (min/max) [e·Å ⁻³]	-1.24, 1.34

Kapitel 5	[Cp ^{BiG} Dy(DMA) ₂] *
Formel	C ₇₃ H ₈₉ N ₂ Dy
Molekulargewicht [g/mol]	1156.97
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
a, b, c [Å]	11.0434(6), 14.2213(7), 21.5769(11)
α, β, γ [°]	98.032(3), 101.884(3), 109.724(4)
V [Å ³]	3039.3(3)
Z	2
ρ_{calc} [g/cm ⁻³]	1.264
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	1.272
Kristallgröße [mm]	0.05 x 0.05 x 0.10
Temperatur [°C]	-70

*Nur Zellbestimmung + grobe Ermittlung der Struktur.

Kapitel 5	$\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Yb}$
Formel	$\text{C}_{110}\text{H}_{130}\text{Yb}$
Molekulargewicht [g/mol]	1625.18
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a, b, c [Å]	13.0726(17), 14.0196(9), 14.3134(9)
α, β, γ [°]	117.630(3), 98.022(4), 93.349(4)
V [Å ³]	2278.6(4)
Z	1
ρ_{calc} [g/cm ⁻³]	1.184
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	1.073
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.20 x 0.20
Temperatur [°C]	-70
$\theta_{\text{min-max}}$ [°]	1.6, 27.6
hkl-Bereich	-16:12; -18:18; -18:18
Reflexe (Total)	42543
Reflexe (Unabhängig)	10454
R_{int}	0.027
Reflexe _{obs} ($I > 2 \sigma(I)$)	8935
$R1$	0.0311
$wR2$	0.0829
GOF	1.02
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min/max) [e·Å ⁻³]	-0.79, 0.49

Kapitel 5	$\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Sm}$
Formel	$\text{C}_{110}\text{H}_{130}\text{Sm}$
Molekulargewicht [g/mol]	1602.50
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a, b, c [Å]	13.0836(11), 13.8421(12), 14.2398(10)
α, β, γ [°]	117.488(4), 97.117(4), 94.389(4)
V [Å ³]	2243.8(3)
Z	1
ρ_{calc} [g/cm ⁻³]	1.186
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	0.702
Kristallgröße [mm]	0.16 x 0.20 x 0.42
Temperatur [°C]	-100
$\theta_{\text{min-max}}$ [°]	2.8, 27.5
hkl-Bereich	-16:16; -17:17; -18:18
Reflexe (Total)	39262
Reflexe (Unabhängig)	10247
R_{int}	0.025
Reflexe _{obs} ($I > 2 \sigma(I)$)	5006
$R1$	0.0303
$wR2$	0.0619
GOF	0.83
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min/max) [e·Å ⁻³]	-0.88, 0.30

Kapitel 5	$\text{Cp}^{\text{BIG}}_2\text{Eu}$
Formel	$\text{C}_{110}\text{H}_{130}\text{Eu}$
Molekulargewicht [g/mol]	1604.17
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a, b, c [Å]	13.1137(9), 13.9486(4), 14.2870(5)
α, β, γ [°]	117.329(2), 97.827(2), 93.836(2)
V [Å ³]	2275.02(19)
Z	1
ρ_{calc} [g/cm ⁻³]	1.171
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	0.736
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.20 x 0.40
Temperatur [°C]	-70
$\theta_{\text{min-max}}$ [°]	1.6, 28.4
hkl-Bereich	-17:17; -18:18; -19:17
Reflexe (Total)	42712
Reflexe (Unabhängig)	11234
R_{int}	0.102
Reflexe _{obs} ($I > 2 \sigma(I)$)	7634
$R1$	0.0498
$wR2$	0.1395
GOF	1.00
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min/max) [e·Å ⁻³]	-1.53, 0.49

Kapitel 6	$(\text{ArO})_2\text{YbI}$
Formel	$\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{IN}_2\text{O}_3\text{Yb} \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)$
Molekulargewicht [g/mol]	972.94
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2/c$
a, b, c [Å]	20.4725(7), 12.1161(4), 19.1466(6)
α, β, γ [°]	90, 97.247(2), 90
V [Å ³]	4711.3(3)
Z	4
ρ_{calc} [g/cm ⁻³]	1.372
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	2.676
Kristallgröße [mm]	0.3 x 0.4 x 0.5
Temperatur [°C]	-70
$\theta_{\text{min-max}}$ [°]	1.0, 28.3
hkl-Bereich	-26:25; -14:14; -24:25
Reflexe (Total)	56486
Reflexe (Unabhängig)	10822
R_{int}	0.046
Reflexe _{obs} ($I > 2 \sigma(I)$)	8408
$R1$	0.0410
$wR2$	0.1213
GOF	1.06
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min/max) [e·Å ⁻³]	-0.95, 1.27

Kapitel 6	(ArO) ₄ Yb ₂ I
Formel	C ₆₈ H ₁₀₈ IN ₄ O ₄ Yb ₂
Molekulargewicht [g/mol]	1518.57
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a, b, c [Å]	37.2578(15), 17.0032(6), 24.7065(9)
α, β, γ [°]	90, 97.406(2), 90
V [Å ³]	15521.0(10)
Z	8
ρ_{calc} [g/cm ⁻³]	1.300
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	2.834
Kristallgröße [mm]	0.10 x 0.30 x 0.30
Temperatur [°C]	-80
$\theta_{min-max}$ [°]	1.1, 24.8
hkl-Bereich	-43:43; -19:19; -29:28
Reflexe (Total)	189558
Reflexe (Unabhängig)	13221
R_{int}	0.082
Reflexe _{obs} ($I > 2 \sigma(I)$)	10657
$R1$	0.0356
$wR2$	0.0909
GOF	1.09
$\Delta\rho_{fin}$ (min/max) [e·Å ⁻³]	-1.12, 0.77

Kapitel 6	(BODDI) ₂ Yb ₂ (THF) ₂
Formel	C ₇₀ H ₁₀₀ N ₄ O ₄ Yb ₂
Molekulargewicht [g/mol]	1407.63
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
a, b, c [Å]	22.6941(6), 22.6261(6), 27.0259(6)
α, β, γ [°]	90, 90, 90
V [Å ³]	13877.2(6)
Z	8
ρ_{calc} [g/cm ⁻³]	1.347
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	2.725
Kristallgröße [mm]	0.10 x 0.30 x 0.30
Temperatur [°C]	-70
$\theta_{min-max}$ [°]	1.8, 27.1
hkl-Bereich	-28:28; -25:28; -33:34
Reflexe (Total)	147667
Reflexe (Unabhängig)	15202
R_{int}	0.079
Reflexe _{obs} ($I > 2 \sigma(I)$)	10976
$R1$	0.0355
$wR2$	0.0805
GOF	1.06
$\Delta\rho_{fin}$ (min/max) [e·Å ⁻³]	-0.53, 1.01

Kapitel 6	(BODDI) ₂ Yb ₂ CN(THF) ₂ *
Formel	C ₇₁ H ₁₀₀ N ₅ O ₄ Yb ₂
Molekulargewicht [g/mol]	1433.65
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a, b, c [Å]	17.337(6), 21.930(7), 20.776(3)
α, β, γ [°]	90, 112.606(16), 90
V [Å ³]	7292(4)
Z	4
ρ _{calc} [g/cm ⁻³]	1.306
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	2.595
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.20 x 0.20
Temperatur [°C]	-70

*Nur Zellbestimmung + grobe Ermittlung der Struktur.

Kapitel 6	(BODDI) ₂ Yb ₂ I(THF) *
Formel	C ₆₆ H ₉₂ IN ₄ O ₃ Yb ₂ ·(C ₆ H ₆)
Molekulargewicht [g/mol]	1539.52
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a, b, c [Å]	22.8437(13), 17.7146(10), 17.5103(10)
α, β, γ [°]	90, 101.615(3), 90
V [Å ³]	6940.7(7)
Z	4
ρ _{calc} [g/cm ⁻³]	1.473
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	3.169
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.20 x 0.30
Temperatur [°C]	-70

*Nur Zellbestimmung + grobe Ermittlung der Struktur.

Kapitel 6	(BODDI*) ₂ Ca ₂ (THF) ₂
Formel	C ₆₂ H ₈₄ N ₄ O ₄ Ca ₂
Molekulargewicht [g/mol]	1029.49
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a, b, c [Å]	14.5993(9), 20.5683(11), 19.9571(12)
α , β , γ [°]	90, 93.606(3), 90
V [Å ³]	5980.9(6)
Z	4
ρ_{calc} [g/cm ⁻³]	1.143
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	0.238
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.20 x 0.50
Temperatur [°C]	-80
$\theta_{min-max}$ [°]	1.4, 24.9
hkl-Bereich	-17:17; 0:24; 0:23
Reflexe (Total)	19939
Reflexe (Unabhängig)	19939
<i>R</i> _{int}	0.000
Reflexe _{obs} (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	13626
<i>R</i> 1	0.0614
<i>wR</i> 2	0.1818
GOF	1.00
$\Delta\rho_{fin}$ (min/max) [e·Å ⁻³]	-0.34, 0.50

Kapitel 6	(BODDI*) ₃ Yb ₂
Formel	C ₈₁ H ₁₀₂ N ₆ O ₃ Yb ₂ ·(C ₆ H ₆)
Molekulargewicht [g/mol]	1631.88
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
a, b, c [Å]	13.3326(6), 15.8955(7), 19.0954(8)
α , β , γ [°]	80.526(2), 89.169(3), 73.740(3)
V [Å ³]	3829.9(3)
Z	2
ρ_{calc} [g/cm ⁻³]	1.415
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	2.480
Kristallgröße [mm]	0.10 x 0.30 x 0.30
Temperatur [°C]	-70
$\theta_{min-max}$ [°]	1.1, 26.5
hkl-Bereich	-16:16; -19:19; -23:23
Reflexe (Total)	46000
Reflexe (Unabhängig)	15141
<i>R</i> _{int}	0.096
Reflexe _{obs} (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	8676
<i>R</i> 1	0.0569
<i>wR</i> 2	0.1442
GOF	0.95
$\Delta\rho_{fin}$ (min/max) [e·Å ⁻³]	-1.27, 1.40

10 Abkürzungen

AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>t</i> Bu	<i>tertiär</i> -Butyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Buthyllithium
COT	Cyclooctatetraen
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cp'	1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadienyl
Cp ^{BIG} H	1,2,3,4,5-Penta-(4- <i>n</i> -butylphenyl)-cyclopentadien
DCP	Dicumylperoxid = Bis(α,α -dimethylbenzyl)peroxid
DIPP	2,6-Diisopropylphenyl
DMA	<i>o</i> -Dimethylamino-benzyl
DMAT	<i>o</i> -Dimethylamino- α -trimethylsilyl-benzyl
DPE	1,1-Diphenylethylen
DTBN	Di- <i>tert.</i> -Butylnitroxid
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
HV	Hochvakuum
Kat.	Katalysator
Me	Methyl
Min.	Minuten
Ph	Phenyl
PL	Passiver Ligand
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
RT	Raumtemperatur
Std.	Stunden
Tbf	Tetrabenzofluorenyl
THF	Tetrahydrofuran
TMPO	(2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl)
TMS	Trimethylsilyl

11 Literatur

- [1] J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2761.
- [2] T. P. Hanusa, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 210, 329.
- [3] M. Westerhausen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2975.
- [4] R. Fischer, M. Gartner, H. Górls, M. Westerhausen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 609.
- [5] R. Duchateau, C. T. vanWee, J. H. Teuben, *Organometallics* **1996**, 15, 2291.
- [6] C. Eaborn, S. A. Hawkes, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *Chem. Commun.* **1997**, 1961.
- [7] S. Harder, F. Feil, A. Weeber, *Organometallics* **2001**, 20, 1044.
- [8] F. Feil, S. Harder, *Organometallics* **2001**, 20, 4616.
- [9] M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 13.
- [10] D. C. Green, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 354.
- [11] A. D. Frankland, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4151.
- [12] M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 96.
- [13] S. Chadwick, U. Englich, B. Noll, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4718.
- [14] R. R. Fraser, T. S. Mansour, S. Savard, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 3232.
- [15] H. Gilman, F. Schulze, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, 48, 2463.
- [16] R. Masthoff, H. Schuler, G. Krieg, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 13, 37.
- [17] M. Westerhausen, M. H. Digeser, C. Guckel, H. Noth, J. Knizek, W. Ponikwar, *Organometallics* **1999**, 18, 2491.
- [18] M. J. McCormick, K. B. Moon, S. R. Jones, T. P. Hanusa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 778.
- [19] J. D. Woolius, *Inorganic Experiments*; VCH: New York, **1994**.
- [20] I. E. Paleeva, *J. Gen. Chem. USSR* **1974**, 44, 1091.
- [21] F. Feil, S. Harder, *Organometallics* **2000**, 19, 5010.
- [22] A. Weeber, S. Harder, H. H. Brintzinger, K. Knoll, *Organometallics* **2000**, 19, 1325.
- [23] S. Harder, F. Feil, K. Knoll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4261.
- [24] S. Harder, *Organometallics* **2002**, 21, 3782.
- [25] S. Harder, F. Feil, *Organometallics* **2002**, 21, 2268.
- [26] S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2714.
- [27] R. Fischer, M. Gartner, H. Górls, L. Yu, M. Reiher, M. Westerhausen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1618.
- [28] M. Westerhausen, M. Gaertner, R. Fischer, J. Langer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1950.
- [29] J. Langer, H. Górls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, 10, 853.
- [30] M. Gärtner, H. Górls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2007**, 26, 1077.
- [31] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D. S. Liu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1699.
- [32] D. Drees, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 814.
- [33] B. X. Qian, D. L. Ward, M. R. Smith, *Organometallics* **1998**, 17, 3070.
- [34] W. Clegg, E. K. Cope, A. J. Edwards, F. S. Mair, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2317.

- [35] W. Clegg, S. J. Coles, E. K. Cope, F. S. Mair, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 796.
- [36] L. W. M. Lee, W. E. Piers, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, M. Parvez, *Organometallics* **1999**, 18, 2947.
- [37] C. F. Caro, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 1433.
- [38] P. H. M. Budzelaar, N. N. P. Moonen, R. de Gelder, J. M. M. Smits, A. W. Gall, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 753.
- [39] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, 318, 1754.
- [40] S. Harder, J. Brettar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3474.
- [41] A. Hammel, W. Schwarz, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 378, 347.
- [42] R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Organometallics* **1990**, 9, 1128.
- [43] R. A. Williams, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2454.
- [44] M. Rieckhoff, U. Pieper, D. Stalke, F. T. Edelmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 1079.
- [45] D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 2168.
- [46] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, Z. R. Lu, J. D. Smith, *Organometallics* **1996**, 15, 4783.
- [47] K. Izod, W. Clegg, S. T. Liddle, *Organometallics* **2000**, 19, 3640.
- [48] I. L. Fedushkin, T. V. Petrovskaya, M. N. Bochkarev, S. Dechert, H. Schumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2474.
- [49] F. Weber, H. Sitzmann, M. Schultz, C. D. Sofield, R. A. Andersen, *Organometallics* **2002**, 21, 3139.
- [50] S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3430.
- [51] T. J. Marks, *Prog. Inorg. Chem.* **1978**, 24, 51.
- [52] W. J. Evans, *Polyhedron* **1987**, 6, 803.
- [53] R. Anwender, W. A. Herrmann, *Top. Curr. Chem.* **1996**, 179, 1.
- [54] R. Anwender, *Top. Organomet. Chem.* **1999**, 2, 1.
- [55] F. T. Edelmann, D. M. M. Freckmann, H. Schumann, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1851.
- [56] P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7630.
- [57] M. C. Cassani, D. J. Duncalf, M. F. Lappert, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12958.
- [58] M. N. Bochkarev, A. A. Fagin, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2990.
- [59] M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, A. A. Fagin, T. V. Petrovskaya, J. W. Ziller, R. N. R. BroomhallDillard, W. J. Evans, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 133.
- [60] D. Hoffmann, W. Bauer, F. Hampel, N. Hommes, P. v. R. Schleyer, P. Otto, U. Pieper, D. Stalke, D. S. Wright, R. Snaith, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 528.
- [61] M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, M. Dolg, H. Stoll, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8202.
- [62] R. A. Andersen, J. M. Boncella, C. J. Burns, R. Blom, A. Haaland, H. V. Volden, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 312, C49.
- [63] J. Takats, G. M. Ferrence, R. McDonald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2233.
- [64] B. Marciniec, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*; Pergamon: Oxford, **1992**.
- [65] L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 188.

- [66] J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 974.
- [67] B. D. Karstedt, U.S. Patent 3715334, **1973**.
- [68] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, N. J. W. Warhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 438.
- [69] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 16.
- [70] L. N. Lewis, N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7228.
- [71] B. Marciniec, J. Gulinski, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 446, 15.
- [72] J. Stein, L. N. Lewis, Y. Gao, R. A. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3693.
- [73] P. F. Fu, L. Brard, Y. W. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7157.
- [74] J. W. Grate, S. N. Kaganove, *Polymer News* **1999**, 24, 149.
- [75] C. Janiak, H. Schumann, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 33, 291.
- [76] M. J. Heeg, C. Janiak, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4259.
- [77] A. Schott, H. Schott, G. Wilke, J. Brandt, H. Hoberg, E. G. Hoffmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 508.
- [78] K. N. Brown, L. D. Field, P. A. Lay, C. M. Lindall, A. F. Masters, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 408.
- [79] H. Schumann, A. Lentz, R. Weimann, J. Pickardt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 1731.
- [80] L. D. Field, T. W. Hambley, P. A. Humphrey, A. F. Masters, P. Turner, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4618.
- [81] J. C. Ruble, H. A. Latham, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1492.
- [82] H. Mahomed, A. Bollmann, J. T. Dixon, V. Gokul, L. Griesel, C. Grove, F. Hess, H. Maumela, L. Pepler, *Appl. Catal. A* **2003**, 255, 355.
- [83] J. Okuda, *Dalton Trans.* **2003**, 2367.
- [84] S. Arndt, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1953.
- [85] K. P. C. Vollhardt, R. H. Lowack, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 476, 25.
- [86] Original Vorschrift: H. Schumann, A. Lentz, *Z. Naturforsch. B*, **49** **1994**, 1717.
- [87] Einstufen-Synthese basierend auf: G. Dyker, J. Heiermann, M. Miura, J. I. Inoh, S. Pivsa-Art, T. Satoh, M. Nomura, *Chem. Eur. J.*, *Chem.-Eur. J.*, **6** **2000**, 3426.
- [88] Z. M. Hou, Y. G. Zhang, O. Tardif, Y. Wakatsuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9216.
- [89] O. Tardif, M. Nishiura, Z. M. Hou, *Organometallics* **2003**, 22, 1171.
- [90] M. Ohashi, M. Konkol, I. Del Rosal, R. Poteau, L. Maron, J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6920.
- [91] J. H. Cheng, K. Saliu, G. Y. Kiel, M. J. Ferguson, R. McDonald, J. Takats, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4910.
- [92] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Wiley-VCH: Germany, **2002**.
- [93] M. Beller, *Chemie Ingenieur Technik* **2006**, 78, 1061.
- [94] W. Keim, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2004**, 224, 11.
- [95] A. Trautwein, *Transition Metals in Biology and Their Coordination Chemistry*; Wiley-VCH: **1997**.
- [96] W. J. Evans, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 131.
- [97] H. Yasuda, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 647, 128.
- [98] H. B. Kagan, J. Collin, J. L. Namy, C. Bied, F. Dallemer, A. Lebrun, *J. Alloys Compd.* **1993**, 192, 191.
- [99] V. Nair, A. Deepthi, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1862.
- [100] M. Rössle, T. Werner, W. Frey, J. Christoffers, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 5031.

- [101] W. Kaim, A. Klein, M. Glockle, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 755.
- [102] E. Guzewicz, *Opt. Appl.* **2006**, 36, 321.
- [103] G. Meyer, *J. Alloys Comp.* **2000**, 303, 409.
- [104] M. B. Maple, *J. Alloys Comp.* **2000**, 303, 1.
- [105] J. M. Boncella, T. D. Tilley, R. A. Andersen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 710.
- [106] T. Gröb, G. Seybert, E. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 349.
- [107] H. D. Guo, H. Zhou, Y. M. Yao, Y. Zhang, Q. Shen, *Dalton Trans.* **2007**, 3555.
- [108] T. Dube, S. Conoci, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Organometallics* **2000**, 19, 1182.
- [109] T. Dube, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, S. Conoci, *Organometallics* **2000**, 19, 115.
- [110] P. E. O'Connor, B. Twamley, D. J. Berg, *Inorganica Chimica Acta* **2006**, 359, 2870.
- [111] C. D. Berube, M. Yazdanbakhsh, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Organometallics* **2003**, 22, 3742.
- [112] C. J. Burns, D. J. Berg, R. A. Andersen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 272.
- [113] C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 136.
- [114] M. N. Bochkarev, V. V. Khramenkov, Y. F. Radkov, L. N. Zakharov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 429, 27.
- [115] W. J. Evans, K. J. Forrestal, J. W. Ziller, *Polyhedron* **1998**, 17, 4015.
- [116] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4292.
- [117] G. B. Deacon, A. Gitlits, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Commun.* **1999**, 1213.
- [118] K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4330.
- [119] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, 10, 247.
- [120] K. Wieghardt, *Mixed Valency Systems: Applications in Chemistry, Physics and Biology*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, **1991**.
- [121] C. J. Kuehl, R. E. Da Re, B. L. Scott, D. E. Morris, K. D. John, *Chem. Commun.* **2003**, 2336.
- [122] C. N. Carlson, C. J. Kuehl, R. E. Da Re, J. M. Veauthier, E. J. Schelter, A. E. Milligan, B. L. Scott, E. D. Bauer, J. D. Thompson, D. E. Morris, K. D. John, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7230.
- [123] R. Choukroun, D. Gervais, P. Kalck, F. Senocq, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 335, C9.
- [124] A. M. Trzeciak, J. J. Ziolkowski, R. Choukroun, *J. Mol. Catal.* **1996**, 110, 135.
- [125] B. E. Bosch, I. Brummer, K. Kunz, G. Erker, R. Frohlich, S. Kotila, *Organometallics* **2000**, 19, 1255.
- [126] N. Wheatley, P. Kalck, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3379.
- [127] R. D. Adams, F. A. Cotton, *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes*; Wiley-VCH: New York, **1998**.
- [128] N. Guo, L. T. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6542.
- [129] C. D. Garner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3903.
- [130] B. Loeb, I. Crivelli, C. Andrade, *Comm. Inorg. Chem.* **1998**, 20, 1.
- [131] J. L. Namy, J. Soupe, J. Collin, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 2045.
- [132] D. J. Berg, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics* **1988**, 7, 1858.
- [133] S. P. Nolan, D. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7844.

- [134] M. Wedler, M. Noltemeyer, U. Pieper, H. G. Schmidt, D. Stalke, F. T. Edelmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 894.
- [135] M. Wedler, A. Recknagel, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 395, C26.
- [136] A. Recknagel, M. Noltemeyer, D. Stalke, U. Pieper, H. G. Schmidt, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 411, 347.
- [137] F. T. Edelmann, M. Rieckhoff, I. Haiduc, I. Silaghidumitrescu, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 447, 203.
- [138] K. Mashima, A. Nakamura, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3899.
- [139] A. C. Hillier, S. Y. Liu, A. Sella, M. R. J. Elsegood, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2635.
- [140] K. Mashima, Y. Nakayama, A. Nakamura, N. Kanehisa, Y. Kai, H. Takaya, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 473, 85.
- [141] G. C. Forbes, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, P. J. A. Rodger, *Chem. Commun.* **2001**, 1400.
- [142] M. K. Mahanthappa, K. W. Huang, A. P. Cole, R. M. Waymouth, *Chem. Commun.* **2002**, 502.
- [143] P. B. Brindley, M. J. Scotton, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 222, 89.
- [144] K. Schröder, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus, W. P. Kretschmer, A. Lutzen, *Organometallics* **2008**, 27, 1859.
- [145] W. J. Evans, J. M. Perotti, R. J. Doedens, J. W. Ziller, *Chem. Commun.* **2001**, 2326.
- [146] K. Izod, S. T. Liddle, W. Clegg, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 214.
- [147] G. V. Khoroshenkov, T. V. Petrovskaya, I. L. Fedushkin, M. N. Bochkarev, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 699.
- [148] B. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 932.
- [149] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry & Physics*; **2007-2008**.
- [150] L. F. Sanchez-Barba, D. L. Hughes, S. M. Humphrey, M. Bochmann, *Organometallics* **2006**, 25, 1012.
- [151] P. M. Gurubasavaraj, H. W. Roesky, P. M. V. Sharma, R. B. Oswald, V. Dolle, R. Herbst-Irmer, A. Pal, *Organometallics* **2007**, 26, 3346.
- [152] L. W. Pineda, V. Jancik, H. W. Roesky, D. Neculai, A. M. Neculai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1419.
- [153] G. Bai, S. Singh, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3449.
- [154] G. C. Bai, Y. Peng, H. W. Roesky, J. Y. Li, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1132.
- [155] V. Jancik, L. W. Pineda, J. Pinkas, H. W. Roesky, D. Neculai, A. M. Neculai, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2142.
- [156] S. Singh, V. Jancik, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 949.
- [157] V. Jancik, L. W. Pineda, A. C. Stuckl, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **2005**, 24, 1511.
- [158] R. Fischer, H. Górls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 1159.
- [159] C. Ruspic, S. Harder, *Organometallics* **2005**, 24, 5506.
- [160] R. Botre, G. Gros, B. T. Storey, *Carbonic Anhydrase*; VCH Publishers: Weinheim, **1991**.
- [161] C. Bergquist, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6322.

- [162] A. Peter, H. Vahrenkamp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2347.
- [163] W. Beauford, Patent GB2146649, **1985**.
- [164] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed.; Wiley: New York, **1988**.
- [165] A. Tsohos, S. Dionyssopoulou, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, E. G. Bakalbassis, S. P. Perlepes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 983.
- [166] I. P. Romm, L. I. Belen'kii, E. N. Gur'yanova, *Ser. Khim.* **1973**, 12, 2783.
- [167] Z. Hou, X. Jia, A. Fujita, H. Tezuka, H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *Chem.-Eur. J.* **2000**, 2994.
- [168] Fleische.Eb, N. Sung, Hawkinso.S, *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 4311.
- [169] M. Gillett-Kunnath, W. J. Teng, W. Vargas, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4862.
- [170] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 604, 127.
- [171] K. Wraage, L. Lameyer, D. Stalke, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 522.
- [172] M. Riviere-Baudet, A. Morere, J. F. Britten, M. Onyszchuk, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 423, C5.
- [173] G. L. Goeke, F. J. Karol, U.S. Patent 4193892, **1980**.
- [174] F. J. Welch, U.S. Patent 3048572, **1962**.
- [175] P. Chen, Z. T. Xiong, J. Z. Luo, J. Y. Lin, K. L. Tan, *Nature* **2002**, 420, 302.
- [176] H. Y. Leng, T. Ichikawa, S. Hino, N. Hanada, S. Isobe, H. Fujii, *J. Power Sources* **2006**, 156, 166.
- [177] H. Schumann, J. Gottfriedsen, M. Glanz, S. Dechert, J. Demtschuk, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617, 588.
- [178] A. G. Avent, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2005**, 278.
- [179] T. Sichla, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 2079.
- [180] D. C. Bradley, I. M. Thomas, *Proc. Chem. Soc.* **1959**, 225.
- [181] J. T. Day, Patent WO2006099252, **2006**.
- [182] A. Deckers, T. Schneider, H. Menig, Patent WO2006131467, **2006**.
- [183] J. Lingler, U.S. Patent 1820394, **1931**.
- [184] M. J. Stewart, J. A. Price, U.S. Patent 3451973, **1969**.
- [185] C. R. Harris, W. C. Sharpless, Patent GB581035, **1946**.
- [186] K. R. Dunbar, R. A. Heintz, *Chemistry of transition metal cyanide compounds: Modern perspectives*; John Wiley & Sons inc: New York, **1997**.
- [187] T. J. Markley, B. H. Toby, R. M. Pearlstein, D. Ramprasad, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3376.
- [188] C. M. P. Kronenburg, J. Jastrzebski, J. Boersma, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11675.
- [189] G. Boche, F. Bosold, M. Marsch, K. Harms, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1684.
- [190] A. Klopsch, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 420.
- [191] R. A. Andersen, N. A. Bell, G. E. Coates, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 577.
- [192] J. Kapp, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2247.
- [193] S. Petrie, *Phys. Chem., Chem. Phys.* **1999**, 1, 2897.
- [194] A. I. Boldyrev, X. Li, L. S. Wang, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 3627.
- [195] A. G. Sharpe, *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*; Academic: New York, **1976**.

- [196] W. Uhl, U. Schutz, W. Hiller, M. Heckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 823.
- [197] W. J. Evans, D. K. Drummond, *Organometallics* **1988**, 7, 797.
- [198] Y. Obora, T. Ohta, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3745.
- [199] Schlempe.Eo, D. Britton, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 507.
- [200] J. Blank, H. D. Hausen, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 444, C4.
- [201] A. Y. Timoshkin, H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9998.
- [202] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1.
- [203] Z. H. Yan, C. S. Day, A. Lachgar, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4499.
- [204] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*; Thieme Verlag: Stuttgart, **1984**.
- [205] S. Nembenna, H. W. Roesky, S. Nagendran, A. Hofmeister, J. Magull, P. J. Wilbrandt, M. Hahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2512.
- [206] H. Sitzmann, F. Weber, M. D. Walter, G. Wolmershauser, *Organometallics* **2003**, 22, 1931.
- [207] H. M. El-Kaderi, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Polyhedron* **2006**, 25, 224.
- [208] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, 32, 751.
- [209] M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin, P. Pyykko, *Chem. - Eur. J.* **1998**, 4, 118.
- [210] F. Buch, J. Brettar, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2741.
- [211] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 219.
- [212] C. M. Forsyth, S. P. Nolan, T. J. Marks, *Organometallics* **1991**, 10, 2543.
- [213] G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 29.
- [214] G. A. Molander, J. A. C. Romero, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2161.
- [215] R. Anwender, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Wiley-VCH: Germany, **2002**.
- [216] S. Onozawa, T. Sakakura, M. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8177.
- [217] G. A. Molander, J. Winterfeld, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 524, 275.
- [218] G. A. Molander, W. H. Retsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8817.
- [219] H. Schumann, M. R. Keitsch, J. Winterfeld, S. Muhle, G. A. Molander, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 559, 181.
- [220] G. A. Molander, C. P. Corrette, *Organometallics* **1998**, 17, 5504.
- [221] H. Schumann, M. R. Keitsch, J. Demtschuk, G. A. Molander, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 582, 70.
- [222] A. Z. Voskoboynikov, A. K. Shestakova, I. P. Beletskaya, *Organometallics* **2001**, 20, 2794.
- [223] A. A. Trifonov, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2001**, 20, 4869.
- [224] A. A. Trifonov, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2004**, 2245.
- [225] O. Tardif, M. Nishiura, Z. M. Hou, *Tetrahedron* **2003**, 59, 10525.
- [226] T. I. Gountchev, T. D. Tilley, *Organometallics* **1999**, 18, 5661.
- [227] Y. Horino, T. Livinghouse, *Organometallics* **2004**, 23, 12.
- [228] M. Rastätter, A. Zulys, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2006**, 874.
- [229] M. Rastätter, A. Zulys, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 3606.
- [230] D. V. Gribkov, F. Hampel, K. C. Hultsch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4091.
- [231] D. Robert, A. A. Trifonov, P. Voth, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 4393.
- [232] J. Xu, M. F. Zhou, *J. of Phys. Chem. A* **2006**, 110, 10575.

- [233] E. Steeman, E. Temmerman, F. Verbeek, *J. Electroanal. Chem.* **1978**, 89, 113.
- [234] W. J. Evans, M. A. Hozbor, S. G. Bott, G. H. Robinson, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1990.
- [235] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. Prashar, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 413, 79.
- [236] W. J. Evans, N. T. Allen, M. A. Greci, J. W. Ziller, *Organometallics* **2001**, 20, 2936.
- [237] M. N. Bochkarev, G. V. Khoroshenkov, D. M. Kuzyaev, A. A. Fagin, M. E. Burin, G. K. Fukin, E. V. Baranov, A. A. Maleev, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 3315.
- [238] Y. M. Yao, Z. Q. Zhang, H. M. Peng, Y. Zhang, Q. Shen, J. Lin, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2175.
- [239] S. Harder, *Organometallics* **2005**, 24, 373.
- [240] L. R. Morss, *Chem. Rev.* **1976**, 76, 827.
- [241] T. D. Tilley, R. A. Andersen, B. Spencer, H. Ruben, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2999.
- [242] L. Arnaudet, B. Ban, *New J. Chem.* **1988**, 12, 201.
- [243] H. Sitzmann, T. Dezember, O. Schmitt, F. Weber, G. Wolmershauser, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2241.
- [244] H. A. Zinnen, J. J. Pluth, W. J. Evans, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 810.
- [245] E. H. Sheng, S. G. Zhou, S. W. Wang, G. S. Yang, Y. Y. Wu, Y. Feng, L. L. Mao, Z. X. Huang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2923.
- [246] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6877.
- [247] W. J. Evans, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3435.
- [248] W. J. Evans, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7423.
- [249] W. J. Evans, K. J. Forrestal, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9273.
- [250] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. Maron, A. V. Protchenko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1488.
- [251] W. Y. Yeh, C. L. Ho, M. Y. Chiang, I. T. Chen, *Organometallics* **1997**, 16, 2698.
- [252] W. J. Evans, J. M. Perotti, S. A. Kozimor, T. M. Champagne, B. L. Davis, G. W. Nyce, C. H. Fujimoto, R. D. Clark, M. A. Johnston, J. W. Ziller, *Organometallics* **2005**, 24, 3916.
- [253] T. K. Hollis, J. K. Burdett, B. Bosnich, *Organometallics* **1993**, 12, 3385.
- [254] T. P. Hanusa, *Organometallics* **2002**, 21, 2559.
- [255] M. Schultz, C. J. Burns, D. J. Schwartz, R. A. Andersen, *Organometallics* **2000**, 19, 781.
- [256] W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4270.
- [257] C. M. Forsyth, G. B. Deacon, L. D. Field, C. Jones, P. C. Junk, D. L. Kay, A. F. Masters, A. F. Richards, *Chem. Commun.* **2006**, 1003.
- [258] G. B. Deacon, C. M. Forsyth, F. Jaroschik, P. C. Junk, D. L. Kay, T. Maschmeyer, A. F. Masters, J. Wang, L. D. Field, *Organometallics* **2008**, 27, 4772.
- [259] S. Harder, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1852.
- [260] R. Hunter, R. H. Haueisen, A. Irving, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 566.
- [261] T. Steiner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 95.

- [262] T. Steiner, M. Tamm, A. Grzegorzewski, N. Schulte, N. Veldman, A. M. M. Schreurs, J. A. Kanters, J. Kroon, J. van der Maas, B. Lutz, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 2441.
- [263] G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **2005**, 2995.
- [264] W. L. Jorgensen, D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4768.
- [265] J. M. Steed, T. A. Dixon, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 4940.
- [266] Piermarini G. J., A. D. Mighell, C. E. Weir, S. Block, *Science* **1969**, 165, 1250.
- [267] D. Mootz, A. Deeg, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5887.
- [268] A. Karpfen, *Adv. Chem. Phys.* **2002**, 123, 469.
- [269] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*; Oxford University Press: New York, **1997**.
- [270] A. C. Thomas, A. B. Ellis, *Organometallics* **1985**, 4, 2223.
- [271] D. S. Umreiko, V. V. Syt'ko, K. V. Kortit'ko, *J. Appl. Spectrosc.* **1996**, 64, 633.
- [272] F. Grandjean, G. J. Long, M. L. Buhl, W. J. Evans, T. A. Ulibarri, *Hyperfine Interact.* **1988**, 40, 307.
- [273] K. Mimura, Y. Taguchi, S. Fukuda, A. Mitsuda, J. Sakurai, K. Ichikawa, O. Aita, *Physica B* **2004**, 351, 292.
- [274] E. V. Sampathkumaran, L. C. Gupta, R. Vijayaraghavan, K. V. Gopalakrishnan, R. G. Pillay, H. G. Devare, *J. Phys. C* **1981**, 14, L237.
- [275] E. Kemly, M. Croft, V. Murgai, L. C. Gupta, C. Godart, R. D. Parks, C. U. Segre, *J. Magn. Magn. Mater.* **1985**, 47-8, 403.
- [276] G. Wortmann, K. H. Frank, E. V. Sampathkumaran, B. Perscheid, G. Schmiester, G. Kaendl, *J. Magn. Magn. Mater.* **1985**, 49, 325.
- [277] S. Masberg, Dissertation, *Differentialkalorimetrie (DSC) und Differentialthermoanalyse (DTA) bei hohen Drücken*, Ruhr-Universität Bochum **1999**.
- [278] W. J. Evans, N. T. Allen, J. W. Ziller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 359.
- [279] L. J. Bowman, K. Izod, W. Clegg, R. W. Harrington, *Organometallics* **2007**, 26, 2646.
- [280] E. N. Kirillov, A. A. Trifonov, S. E. Nefedov, I. L. Eremenko, F. T. Edelmann, M. N. Bochkarev, *Z. Naturforsch. B* **1999**, 54, 1379.
- [281] F. Jaroschik, A. Momin, F. Nief, X. F. Le Goff, G. B. Deacon, P. C. Junk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1117.
- [282] K. C. Hultsch, P. Voth, K. Beckerle, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, 19, 228.
- [283] M. Zimmermann, K. W. Tornroos, H. Sitzmann, R. Anwender, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 7266.
- [284] M. Zimmermann, N. A. Froystein, A. Fischbach, P. Sirsch, H. M. Dietrich, K. W. Tornroos, E. Herdtweck, R. Anwender, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 8784.
- [285] M. Zimmermann, K. W. Tonroos, R. Anwender, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 775.
- [286] E. E. Delbridge, D. T. Dugah, C. R. Nelson, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Trans.* **2007**, 143.
- [287] G. B. Deacon, G. Meyer, D. Stellfeldt, G. Zelesny, B. W. Skelton, A. H. White, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1652.
- [288] D. L. Deng, C. T. Qian, F. Q. Song, Z. Y. Wang, G. Wu, P. J. Zheng, S. C. Jin, Y. H. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 458, 83.
- [289] L. Hasinoff, J. Takats, X. W. Zhang, P. H. Bond, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8833.

- [290] I. L. Fedushkin, S. Dechert, H. Schumann, *Organometallics* **2000**, 19, 4066.
- [291] P. I. Binda, E. E. Delbridge, D. T. Dugah, B. W. Skelton, A. H. White, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 325.
- [292] H. Zhou, H. D. Guo, Y. M. Yao, L. Y. Zhou, H. M. Sun, H. T. Sheng, Y. Zhang, Q. Shen, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 958.
- [293] Y. M. Yao, M. T. Ma, X. P. Xu, Y. Zhang, Q. Shen, W. T. Wong, *Organometallics* **2005**, 24, 4014.
- [294] V. M. Anishchik, N. G. Val'ko, V. V. Voina, A. S. Vorontsov, *Crystallography Reports* **2008**, 53, 713.
- [295] R. G. Copperthwaite, J. Lloyd, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1117.
- [296] R. A. Gilbert, J. A. Llewellyn, W. E. Swartz, *Appl. Spectrosc.* **1985**, 39, 316.
- [297] T. Sasaki, R. S. Williams, J. S. Wong, D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 4601.
- [298] M. Visseaux, D. Baudry, A. Dormond, C. Qian, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 574, 213.
- [299] L. G. Hubertpfalzgraf, *New J. Chem.* **1995**, 19, 727.
- [300] W. J. Evans, *New J. Chem.* **1995**, 19, 525.
- [301] Y. M. Yao, Y. Zhang, Z. Q. Zhang, Q. Shen, K. B. Yu, *Organometallics* **2003**, 22, 2876.
- [302] C. Ruspic, J. Spielmann, S. Harder, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5320.
- [303] H. Pohl, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1967**, 232, 55.
- [304] M. T. Ma, X. P. Xu, Y. M. Yao, Y. Zhang, Q. Shen, *J. Mol. Struct.* **2005**, 740, 69.
- [305] H. F. Yuen, T. J. Marks, *Organometallics* **2008**, 27, 155.
- [306] D. F. Shriver, M. A. Drezzdon, *The Manipulation of air-sensitive compounds*; Wiley-Interscience: New York, **1986**.
- [307] H. G. O. Becker, *Organikum*; Wiley VCH: Weinheim, **2004**.
- [308] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures*; Universität Göttingen: Göttingen (Germany), **1997**.
- [309] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for the Solution of Crystal Structures*; Universität Göttingen: Göttingen (Germany), **1997**.
- [310] A. L. Spek, *Multipurpose Crystallographic Tool*; Utrecht University: Utrecht (The Netherlands), **2000**.
- [311] M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6717.
- [312] M. Stender, R. J. Wright, B. E. Eichler, J. Prust, M. M. Olmstead, H. W. Roesky, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3465.
- [313] P. L. Watson, T. H. Tulip, I. Williams, *Organometallics* **1990**, 9, 1999.
- [314] F. Berkermann, *Fachbereich Chemie der Universität Duisburg-Essen, Diplomarbeit* **2006**.
- [315] S. Harder, S. Muller, E. Hubner, *Organometallics* **2004**, 23, 178.
- [316] T. D. Tilley, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2271.
- [317] S. Range, D. F. J. Piesik, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3442.
- [318] J. Lisowski, J. L. Sessler, V. Lynch, T. D. Mody, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2273.
- [319] G. N. La Mar, W. Horrocks, R. H. Holm, *NMR of Paramagnetic Molecules*; Academic Press: New York, **1973**.
- [320] I. Bertini, C. Luchinat, *NMR of Paramagnetic Molecules in Biological Systems*; Benjamin/Cummings: Menlo Park, CA, **1986**.
- [321] I. Bertini, P. Turano, A. J. Vila, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2833.

-
- [322] M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Riviere, M. Rivierebaudet, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2004.
- [323] S. D. Allen, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 137.
- [324] P. Foley, M. Zeldin, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2264.
- [325] D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1021.
- [326] X. S. Meng, M. Sabat, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6143.

12 Publikationen

Folgende Publikationen basieren auf diese Arbeit:

1. S. Harder, C. Ruspig, *Insight in cyclopentadienyl metal complexes with superbulky ligands: The crystal structure of $[\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{K}]_{\infty}$* , *J. Organomet. Chem.* **2009**, 1180-1184.
2. L. Orzechowski, D. F. J. Piesik, C. Ruspig, S. Harder, *Superbulky metallocene complexes of the heavier alkaline-earth metals strontium and barium*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2008**, 35, 4743-4812.
3. C. Ruspig, J. R. Moss, M. Schürmann, S. Harder, *Remarkable Stability of Metallocenes with Superbulky Ligands: Spontaneous Reduction of Sm^{III} to Sm^{II}* , *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2121-2156.
4. S. Harder, C. Ruspig, N. N. Bhriain, F. Berkermann, M. Schürmann, *Benzyl Complexes of Lanthanide(II) and Lanthanide(III) Metals: Trends and Comparison*, *Z. Naturforsch.* **2008**, 63B, 267-274.
5. C. Ruspig, S. Harder, *Big Ligands for Stabilization of Small Functionalities in Calcium Chemistry*, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10426-10433.
6. C. Ruspig, J. Spielmann, S. Harder, *Syntheses and Structures of Ytterbium(II)Hydride and Hydroxide Complexes: Similarities and Differences with their Calcium Analogues*, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5320-5326.
7. C. Ruspig, S. Nembenna, A. Hofmeister, J. Magull, S. Harder, H. W. Roesky, *A Well-Defined Hydrocarbon-Soluble Calcium Hydroxide: Synthesis, Structure, and Reactivity*, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15000-15004.

13 Danksagung

Zunächst danke ich Herrn Prof. Dr. Sjoerd Harder für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Betreuung dieser Arbeit. Die ausgiebigen fachlichen Diskussionen und Ratschläge haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. Sjoerd Harder für die Ermittlung der Röntgenstrukturdaten.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Matthias Epple für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ein ganz besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. Roland Boese sowie Herrn Dieter Bläser für die Messungen der Röntgenstrukturen.

Herrn Werner Karow und Herrn Winfried van Hoof danke ich für die Durchführung der GC/MS-Analysen.

Ich danke Herrn Heinz Bandmann und Herrn Dr. Torsten Schaller für die Aufnahme der 500 MHz NMR-Spektren und ihre ständige Diskussionsbereitschaft.

Frau Ursula Giebel danke für die Einweisung am 300 MHz-NMR-Spektrometer und ihre fortwährende Hilfsbereitschaft bei technischen Problemstellungen mit diesem Gerät.

Frau Kerstin Brauner sowie Frau Veronika Hiltenkamp danke ich für die Messungen der Elementaranalysen.

Wilfried Hermes und Thomas Harmening von der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster danke ich für die Messung der magnetischen Suszeptibilität und der Mößbauer-Spektren.

Dr. Matthias Adlung von der Universität Siegen danke ich für die Messung der Lumineszenzspektren.

Herrn Smail Boukercha danke ich für die Durchführung der Raster-Elektronen Mikroskopie sowie der EDX-Messungen.

Zuletzt möchte ich Herrn Dr. Frank Buch, Herrn Lars Orzechowski, Herrn Dirk Piesik, Herrn Sven Range und Herrn Jan Spielmann für die zahlreichen fachlichen Diskussionen, sowie für die permanente Hilfsbereitschaft und alles nicht die Chemie betreffende danken.

14 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Christian Ruspic
Anschrift: Universitätsstr. 19
45141 Essen
Geburtsdatum: 26.09.1980
Geburtsort: Essen
Familienstand: Ledig, keine Kinder

Studium

11/2005 - 07/2009 Promotion in anorganischer Chemie an der Universität Duisburg-Essen
10/2000 - 09/2005 Studium der Chemie an der Universität Duisburg-Essen

Arbeitstätigkeit

06/2000 - 09/2000 Chemielaborant bei der Th. Goldschmidt AG, Essen

Berufsausbildung

09/1997 - 06/2000 Ausbildung zum Chemielaboranten bei der Th. Goldschmidt AG, Essen

Wehr-, Zivil- und Ersatzdienst

02/2001 - 02/2007 Ersatzdienst bei der freiwilligen Feuerwehr Essen-Altenessen

Schulausbildung

08/1998 - 06/2000 Fachoberschule für Technik, Essen
08/1991 - 06/1997 Geschwister-Scholl Realschule, Essen

Essen, 01.09.2009